



Titre: Caractérisation du comportement de l'étain dans le procédé de
Title: volatisation du zinc

Auteur: Marie-Pierre Paquin
Author:

Date: 2003

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Paquin, M.-P. (2003). Caractérisation du comportement de l'étain dans le procédé
Citation: de volatisation du zinc [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal].
PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/7150/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/7150/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:**
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

**In compliance with the
Canadian Privacy Legislation
some supporting forms
may have been removed from
this dissertation.**

**While these forms may be included
in the document page count,
their removal does not represent
any loss of content from the dissertation.**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION DU COMPORTEMENT
DE L'ÉTAİN DANS LE PROCÉDÉ
DE VOLATISATION DU ZINC

MARIE-PIERRE PAQUIN
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

AOÛT 2003



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

Acquisitions et
services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-612-86425-1

Our file Notre référence

ISBN: 0-612-86425-1

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

CARACTÉRISATION DU COMPORTEMENT
DE L'ÉTAIN DANS LE PROCÉDÉ
DE VOLATISATION DU ZINC

Présenté par : PAQUIN Marie-Pierre

En vue de l'obtention du diplôme de : MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

A été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. BALE Christopher, Ph.D., président

M. PELTON Arthur, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. FAIRWEATHER Mike, Ph.D., membre

Dédicace

À Huguette, François et Philippe sans qui ceci n'aurait pas été possible.

Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, Arthur D. Pelton, qui a su me guider tout au long de ce projet et grâce à qui la thermodynamique est beaucoup plus claire.

Je veux aussi offrir mes sincères remerciements à Patrice Chartrand et In-Ho Jung deux grands scientifiques, qui avec leurs conseils et leurs explications ont grandement contribué à la réussite de ce projet.

Je tiens à remercier Christopher Bale pour sa confiance et son enthousiasme.

Un immense merci à Eve Bélisle pour la programmation en C++ de optimize.exe.

Merci à tous les membres du CRCT qui ont de près ou de loin contribué à ce projet.

Je souhaite également remercier la compagnie Teck Cominco qui a financé une partie de ce projet et à tous les gens que j'ai eu la chance de rencontrer dans le cadre de ce projet lors de mes séjours à Trail. Plus particulièrement, Mike Fairweather et Greg Richards qui par leur intérêt dans le projet ont aidé à sa réalisation. Un merci tout spécial à Kelly Poznikoff pour toutes ses idées pour résoudre les problèmes lors de l'expérimentation.

Merci au CRSNG pour avoir financé une partie de ce projet.

Je veux aussi remercier Daniel Hodouin et Claude Bazin, professeurs à l'Université Laval, pour avoir su rendre la métallurgie si intéressante.

En terminant, un gros merci à Marie Piché pour m'avoir comprise et à Philippe Boulanger pour ses encouragements et la correction du mémoire.

Résumé

Depuis déjà plusieurs années, des recherches sont faites dans le but de mieux comprendre les propriétés des scories de différentes compositions. Les scories occupant une place importante dans les procédés pyrométallurgiques, il est compréhensible qu'il en soit de même. Les scories étant des solutions comprenant une multitude de composantes, les effets de tous les éléments pouvant en faire partie ne sont pas encore bien définis. L'oxyde d'étain est une des composantes dont l'effet n'est pas encore bien défini. Ceci est dû au fait que dans plusieurs procédés d'importance l'oxyde d'étain n'est qu'une composante mineure et que les efforts se sont concentrés sur des composantes présentes en plus grande quantité comme la silice, la chaux et l'oxyde de fer. Mais, maintenant que l'influence de ces composantes est mieux définie l'intérêt se déplace vers les composantes secondaires qui peuvent, bien que présentes en moindre quantité, avoir des impacts majeurs sur les procédés industriels.

Teck Cominco et le CRCT (Centre de Recherche en Calculs Thermochimiques) sont associés dans le but de mener ce projet à terme. Le CRCT de l'École Polytechnique de Montréal développe le logiciel FactSage 5.2 et les bases de données FACT. Teck Cominco est une compagnie oeuvrant dans le domaine de la métallurgie, des mines et de l'énergie. Elle a participé à ce projet par l'entremise de son centre de recherche et de son usine de Trail en Colombie-Britannique en permettant la réalisation des mesures expérimentales.

Ce projet a pour but d'inclure l'oxyde d'étain à la base de données thermodynamiques FACT préexistante pour le système $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$. La zone d'intérêt principale est celle d'opération de fournaise de volatilisation du zinc de la compagnie Teck Cominco, mais le but est d'étendre la validité de la solution à la plus grande gamme de composition possible. Ce besoin vient du fait que la compagnie Teck Cominco a des problèmes à contrôler la quantité d'étain dans son procédé et aimerait s'en débarrasser en le laissant dans la scorie du procédé de volatilisation du zinc.

Ce projet est mené de la façon suivante. Tout d'abord une revue de la littérature permet de rassembler les données reliées à ce système. Ces données sont ensuite évaluées de façon critique pour déterminer lesquelles sont les meilleures et les intervalles d'erreur de chacune d'entre elles. En utilisant le modèle approprié soit, dans le cas qui nous concerne, le modèle quasi-chimique pour la solution de scorie et le modèle polynomiale pour la solution liquide métallique, on tente de reproduire au mieux les données expérimentales recueillies.

Pour faciliter l'optimisation des modèles, un sous-programme d'optimisation est développé. Ce programme interagit avec FactSage 5.2 et par une minimisation d'un critère des moindres carrés permet de trouver les paramètres qui reproduisent le mieux toutes données de tous les types à la fois.

Plusieurs données sont disponibles dans le système SnO-SiO₂, liquidus et activités. Les données d'activités sont toutefois très dispersées. Trois paramètres pour la phase liquide sont ajoutés pour reproduire ces données. Les interactions SnO-SiO₂ sont positives.

Des données de liquidus sont disponibles pour les systèmes ternaires SnO-SiO₂-FeO et SnO-SiO₂-CaO. Deux paramètres ternaires pour la phase liquide sont utilisés pour reproduire les données du système SnO-SiO₂-FeO, alors qu'un seul est nécessaire dans le système SnO-SiO₂-CaO. Les binaires CaO-SnO et FeO-SnO sont considérés comme idéals dans le présent travail. Ceci pourrait être changé si des données expérimentales venaient à être disponibles.

Les autres données disponibles sont des distributions entre un alliage métallique et une solution liquide multicomposante SnO-SiO₂-FeO-CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃. Deux paramètres binaires ainsi que trois paramètres ternaires sont ajoutés pour améliorer la concordance entre les calculs et les mesures expérimentales.

Une série d'expériences est ensuite réalisée pour pallier au manque de données expérimentales dans la région de composition d'intérêt principale du système $\text{SnO-SiO}_2\text{-CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$. Environ 40g de plomb est mis à l'équilibre avec 5g de scorie de composition variable à 1300°C dans un creuset d'alumine fermé dans une fournaise purgée à l'argon. Le plomb et la scorie sont ensuite analysés pour déterminer la répartition de l'étain, mais aussi du zinc et du plomb entre les phases. Ces données sont utilisées pour valider l'optimisation. Aucun nouveau paramètre n'est ajouté pour reproduire les distributions de l'étain et du zinc, on peut donc dire qu'il s'agit d'une prédiction du modèle.

Les paramètres du modèle de la solution liquide métallique de plomb sont légèrement ajustés pour obtenir de meilleurs résultats à haute température. En effet cette solution avait été optimisée pour des températures d'au maximum 800°C. Ainsi, la distribution du zinc entre la scorie et la phase métallique est aussi bien reproduite par les modèles de solutions.

En utilisant les modèles de solutions développées dans le cadre de ce travail il est possible de prédire le comportement de l'étain dans les procédés de volatilisation du zinc ainsi que dans la fournaise Kivcet. Ainsi la réaction de l'étain aux variations de composition et de pression partielle peuvent être anticipées et des conditions d'opérations optimales peuvent en être déduites en collaboration avec l'opération de l'usine.

Le nouveau modèle de scorie est valide jusqu'à approximativement 30% massique SnO et peut être utilisé pour des applications autres que l'industrie du plomb, tel les vitres et le matériel de soudage. De très bons résultats sont obtenus avec l'inclusion de l'oxyde d'étain dans la solution de scorie dans la base de données. L'expansion de la base de données en ajoutant d'autres éléments mineurs devrait être poursuivie pour en augmenter la versatilité.

Abstract

For many years, a better understanding of the properties of slags of different compositions has been the subject of much research. This is understandable since slags are very important in pyrometallurgical process. A slag may consist of several components and the effect of many of these is not yet well defined. Tin oxide is such a component. In many processes, tin oxide is only a minor component, but most research to date has been concentrated on the main component like silica, lime and iron oxide. Now that the influence of these main components is better understood, interest is shifting to minor components like tin oxide. Even if these minor components are present in small amounts, they can often have a major impact on industrial processes.

Teck Cominco and the CRCT (Center for Research in Computational Thermochemistry) are collaborating in this project. The CRCT of l'École Polytechnique de Montréal is developing the FactSage 5.2 software and the FACT database. Teck Cominco is a company working in many sectors such as metallurgy, mining and energy. They are participating in the present project through their research center in Trail, British-Columbia, where the experimental work of the present project has been performed.

The main goal of this project is to include tin oxide in the previously optimized FACT thermodynamic database for the system $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$. The principal region of interest corresponds to the operating conditions of Teck Cominco's slag fuming furnace. However the widest possible range of validity is sought. The impetus for this work comes from problems that Teck Cominco have encountered in controlling the amount of tin in their process. They would like to eliminate Sn by retaining it in the slag instead of fuming it with the zinc and the lead.

This project was conducted as follows. First a literature review was performed to extract all the data related to the system. These data were critically evaluated to determine which are the most reliable and to estimate error limits. Using appropriate models, in

the present case the quasi-chemical model for the slag and the polynomial formalism for the metallic solution, the data were reproduced as accurately as possible.

Software has been developed to facilitate the optimization of model parameters. This program interacts with FactSage 5.2 and, using the least mean squares criterion, returns the set of parameters which best reproduces all the data of all types simultaneously.

Many liquidus and activity data are available for the SnO-SiO₂ system. The activity data are highly scattered. Three parameters are added to the database for the liquid phase to reproduce these data. Interactions between SnO and SiO₂ are positive.

Liquidus data are available in the SnO-SiO₂-FeO and the SnO-SiO₂-CaO ternary systems. Two parameters for the liquid phase were used to reproduce data from the literature in the SnO-SiO₂-FeO system, but only one was needed for the SnO-SiO₂-CaO system. The CaO-SnO and the FeO-SnO binary systems are considered ideal in this work. These hypotheses can be changed if more experimental data become available.

The other available data are distribution data between metallic alloys and liquid slag solutions containing SnO-SiO₂-FeO-CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃. Two binary parameters and three ternary parameters were added to improve the fit between calculated values and measured values.

A series of experiment was performed to compensate for the lack of data in the composition region of interest of the main system: SnO-SiO₂-CaO-FeO-Fe₂O₃-PbO-ZnO-Al₂O₃. Approximately 40g of lead was equilibrated with 15g of slag at 1300°C in a closed alumina crucible. The furnace was purged with argon. The lead and the slag were then analyzed to determine the distribution of tin and zinc and between the two phases. These data were used to validate the optimization. No new parameters were

required to reproduce the measured tin and zinc distributions. Hence we can say that this is a prediction of the model.

The parameters of the model of the metallic liquid lead solution were modified slightly at higher temperatures. In fact this solution had previously been optimized for temperatures up to 800°C. The distribution of zinc between the liquid metallic lead solution and the slag solution is well reproduced by the model.

It is now possible to predict the behaviour of tin in slag fuming and in the Kivcet furnace using the new solution models. The influence of changes of composition or partial pressure on the Sn distribution can now be predicted, and better operating parameters can be deduced.

The new model is valid for concentrations of SnO up to approximately 30% weight. It can also be used in other applications in the lead industry as well as in the glass industry and for welding applications. The inclusion of tin oxide in the slag solution in the database gives very good results. Expansion of the database to include other minor elements should also be pursued to increase its versatility.

Table des matières

Dédicace	iv
Remerciements	v
Résumé	vi
Abstract	ix
Table des matières	xii
Liste des tableaux.....	xv
Liste des figures	xvi
Liste des sigles et abréviations.....	xviii
Liste des sigles et abréviations.....	xviii
Introduction.....	1
1 Théorie	4
1.1 Logiciel de calcul thermodynamique FactSage5.1 (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics)	4
1.2 Procédure d'optimisation	4
1.3 Données thermodynamiques des substances pures	5
1.4 Modèles thermodynamiques	6
1.4.1 Solution idéale.....	6
1.4.2 Solution régulière	6
1.4.3 Représentation polynomiale ou par le formalisme des paramètres d'interaction unifié.....	7
1.4.4 Modèle quasi-chimique modifié	8
1.4.5 Modèle de «capacité de sulfure» (sulphide capacity).	14
1.5 Problématique de l'étain	18
2 Description de l'opération de l'usine de Trail C.-B. de Teck Cominco.	19
2.1 Côté zinc.....	19
2.1.1 Réception des concentrés	19
2.1.2 Usine de grillage	19
2.1.3 Usine de lixiviation sous pression.....	20

2.1.4	Usine de lixiviation sous forme de sulfates	20
2.1.5	Circuit de purification	21
2.1.6	Usine d'électrolyse.....	21
2.1.7	Fonderie.....	22
2.1.8	Usine de lixiviation des oxydes.....	22
2.1.9	Usine de cadmium.....	23
2.1.10	Usine de métaux spéciaux (germanium et indium).....	23
2.1.11	Usine d'acide sulfurique	23
2.1.12	Usine de fertilisant	24
2.2	Côté plomb.....	24
2.2.1	Manutention de l'alimentation	24
2.2.2	Fournaise Kivcet	25
2.2.3	Fournaise de nettoyage (drossing furnace)	26
2.2.4	Volatilisation du zinc (zinc fuming furnace)	26
2.2.5	Raffinerie de plomb.....	29
2.2.6	Raffinerie d'argent et usine d'alliage du plomb.....	29
2.2.7	Usine des produits de cuivre	30
3	Méthode expérimentale	31
3.1	Fournaise à tube vertical	31
3.1.1	Description du montage expérimental	31
3.1.2	Protocole expérimental.....	32
3.2	Fournaise à chargement par-dessous.....	34
3.2.1	Description du montage expérimental	34
3.2.2	Protocole expérimental.....	36
3.3	Méthode d'analyse de la scorie et du plomb.....	39
3.3.1	Analyse de la scorie	39
3.3.2	Analyse du plomb	40
3.4	Résultats de l'expérimentation.....	40
4	Optimisation	42

4.1	Programme développé pour l'optimisation.....	42
4.2	Solutions d'alliage liquide.....	48
4.2.1	Paramètres tirés d'optimisation précédentes.....	48
4.2.2	Modifications du système Zn-Pb	53
4.3	Solution de scorie.....	58
4.3.1	Paramètres tirés d'optimisations précédentes	58
4.3.2	Système SnO-SiO ₂	59
4.3.3	Système SnO-SiO ₂ -FeO	70
4.3.4	Système SnO-SiO ₂ -CaO	73
4.3.5	Système SnO-SiO ₂ -FeO-Fe ₂ O ₃ -CaO-Al ₂ O ₃	75
4.3.6	Système SnO-SiO ₂ -FeO-Fe ₂ O ₃ -CaO-Al ₂ O ₃ -PbO-ZnO	82
4.3.7	Intégration de SnS à la solution de scorie.....	84
5	Exemples d'applications de la base de données.....	86
5.1	Effet du ratio SiO ₂ /CaO et de la présence de S sur le taux de volatilisation de Sn	86
5.2	Simulation de la fournaise Kivcet.....	89
	Conclusion.....	93
	Références.....	97
	Annexe A : Schéma des opérations de l'usine de Teck Cominco à Trail, Colombie-Britannique. [COM].....	104

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Distribution des anions et des cations dans le cas d'une scorie basique.....	16
Tableau 3.1: Résultats des tests de détermination du temps d'équilibration. (% massique)	
.....	37
Tableau 4.1: Paramètres des solutions liquides métalliques.	51
Tableau 4.2: Paramètres de la solution de liquide métallique de plomb.....	53
Tableau 4.3: Provenance des paramètres optimisés précédemment.	59
Tableau 4.4: Présence de SnO_2 dans le système Sn-Si-O selon [72Car].	60
Tableau 4.5: Comparaison entre les valeurs mesurées par [88Bys] et [86Ran] et les valeurs calculées.....	77
Tableau 4.6: Résumé de tous les paramètres ajoutés à la solution de scorie dans le cadre de ce travail.	82
Tableau 4.7: Comparaison des mesures avec les valeurs prédites par le modèle.	83
Tableau 5.1: Données initiales des calculs de volatilisation.....	87
Tableau 5.2 : Composition de la scorie initiale.....	90

Liste des figures

Figure 1.1: Modèles géométriques d'extrapolation dans les systèmes ternaires à partir de systèmes binaires [00Cha].....	12
Figure 1.2: Unités anioniques de silice dans une solution liquide.[54Boc].....	13
Figure 2.1: Procédé de volatilisation du zinc.....	28
Figure 3.1: Fournaise à tube vertical.....	32
Figure 3.2 : Schéma du montage expérimental.....	35
Figure 3.3: Fournaise à chargement par le dessous.....	35
Figure 3.4 : Support à creuset en brique réfractaire.....	36
Figure 3.5: Variation de l'étain dans la phase de plomb et du plomb dans la scorie en fonction du temps d'équilibration.....	39
Figure 4.1: Schéma du programme d'optimisation.....	43
Figure 4.2: Fichier values.txt.....	45
Figure 4.3: Fichier setup.txt. Les calculs equi17.DAT et equi18.DAT doivent être fait.....	46
Figure 4.4: Fichier equi100.mac. Fichier qui identifie les calculs qui doivent être fait par equilib et qui appel le programme optimize.exe.....	46
Figure 4.5 : Diagramme Fe-Pb calculé.....	49
Figure 4.6 : Diagramme Pb-Sn calculé.....	50
Figure 4.7: Diagramme Fe-Sn calculé [96Har].....	52
Figure 4.8 : Diagramme de Phase Pb-Zn optimisée dans le présent travail.....	54
Figure 4.9 : Énergie libre en excès de Zn dans la solution liquide à 1100K optimisée dans le présent travail.....	55
Figure 4.10: Enthalpie de mélange de la solution Pb-Zn à 850°C optimisée dans le présent travail.....	56
Figure 4.11 : Entropie de mélange de la solution Pb-Zn à 1300°C. Ligne pleine optimisée dans le présent travail; ligne coupée [93Des]; ligne pointillée l'entropie de mélange idéal.....	57

Figure 4.12 : Diagramme SnO-SiO ₂ tel que présenté par [33Key]	61
Figure 4.13 : Diagramme SnO-SiO ₂ tel que présenté par [59Slo]	62
Figure 4.14 : Diagramme SnO-SiO ₂ tel que présenté par [97Koi2]	63
Figure 4.15 : Creuset utilisé par [97Koi2] pour explorer la branche saturée en SnO ₂ et Sn du binaire SnO-SiO ₂	64
Figure 4.16 : Branche saturé en SiO ₂ du diagramme SnO-SiO ₂ tel que présenté par [00Pap]	65
Figure 4.17: Comparaison entre les données expérimentales et le diagramme SnO-SiO ₂ calculé.	68
Figure 4.18 : Comparaison entre les données expérimentales et les activités de SnO dans SnO-SiO ₂ calculée par rapport à SnO liquide.	69
Figure 4.19 : Diagramme calculé SnO-SiO ₂ avec et sans FeO. Ligne pleine mole FeO/(SnO+SiO ₂)=0.1. Ligne pointillée FeO/(SnO+SiO ₂)=0. Données de [97Koi2].	71
Figure 4.20 : Diagramme SnO-SiO ₂ -FeO calculé à 1150K. Données de [97Koi2].....	72
Figure 4.21 : Calcul du diagramme SnO-SiO ₂ avec 5% molaire CaO ligne pleine et 0% CaO ligne pointillée. Données de [97Koi2].	74
Figure 4.22 : Données de [90Tak] comparées avec les calculs de FACT à logP _{O₂} =-11 et 1573K.....	80
Figure 4.23 : Ratio Fe ³⁺ /(Fe ³⁺ +Fe ²⁺) en fonction de la composition de la scorie et des ratios CaO/SiO ₂ à 1823K dans une atmosphère de CO ₂ . Données de [53Lar].	81
Figure 5.1 : Taux de volatilisation de SnO et pression partielle d'O ₂ en fonction du temps.	88
Figure 5.2 : Quantité de Sn volatilisé en fonction du temps, du ratio SiO ₂ /CaO et de la présence de soufre.	89
Figure 5.3 : Influence du ratio SiO ₂ /CaO massique sur la teneur en SnO de la phase de scorie liquide.	91
Figure 5.4 : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la teneur en SnO dans la scorie.	92

Liste des sigles et abréviations

Symbole	Définition
a_i	activité de la composante i
C	nombre de composante
c_p	capacité calorifique molaire
E	potentiel électrique d'une cellule galvanique
F	degrés de liberté
G	enthalpie libre (Gibbs) en J
g	enthalpie libre molaire en J/mol
g_i	enthalpie libre molaire partielle de i
G_i^o	enthalpie libre standard de i
g_i^o	enthalpie libre standard molaire de i
Δg_i	enthalpie libre relative molaire partielle de i
g^E	enthalpie libre molaire en excès
g_i^E	enthalpie libre molaire partielle en excès de i
ΔG	changement d'enthalpie libre
ΔG^o	changement d'enthalpie libre standard
Δg_m	enthalpie libre molaire de mélange
Δg_f^o	enthalpie libre molaire standard de fusion
Δg_v^o	enthalpie libre molaire standard de vaporisation
H	enthalpie en J
h	enthalpie molaire en J/mol
h_i	enthalpie molaire partielle de i
H_i^o	enthalpie standard de i
h_i^o	enthalpie molaire standard de i
Δh_i	enthalpie partielle molaire relative de i

h^E	enthalpie molaire en excès
h_i^E	enthalpie molaire partielle en excès de i
ΔH	variation d'enthalpie
ΔH°	variation d'enthalpie standard
Δh_m	enthalpie molaire de mélange
Δh_f°	enthalpie molaire standard de fusion
Δh_v°	enthalpie molaire standard de vaporisation
K	constante d'équilibre
k_B	constante de Boltzmann
n	nombre de moles
n_i	nombre de moles de la constituante i
N_i	nombre de particules de I
N°	nombre d'Avogadro
p_i	pression partielle de i
P	pression totale
P	nombre de phases
q_i	variable extensive générale
R	constante des gaz parfaits
S	entropie en J/K
s	entropie molaire en J/mol K
s_i	entropie molaire partielle de i
S_i°	entropie standard de i
s_i°	entropie molaire standard de i
Δs_i°	entropie molaire partielle relative de i
s^E	entropie molaire en excès
s_i^E	entropie molaire partielle en excès de i
ΔS	Variation d'entropie

ΔS°	variation d'entropie standard
Δs_m	entropie molaire de mélange
Δs_f°	entropie molaire standard de fusion
Δs_v°	entropie molaire standard de vaporisation
T	température
T_f	température de fusion
T_c	température critique
T_E	température eutectique
U	énergie interne
v_i	volume molaire de i
v_i°	volume molaire standard de i
X_i	fraction molaire de i
Y_i	fraction équivalente de coordination de i
Z	nombre de coordination
γ_i	coefficient d'activité de i
ε	énergie de liaison
η	paramètre entropique empirique
μ_i	potentiel chimique de i
ν	nombre de particule «étrangère» par mole de soluté
ξ	ratio métallique molaire
σ	entropie de liaison de vibration
ϕ_i	potentiel thermodynamique généralisé
ω	paramètre enthalpique empirique
<i>SGTE</i>	Scientific Group Thermochemistry Europe
<i>CRCT</i>	Centre de recherche en calcul thermochimique.
<i>FACT</i>	Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics

Introduction

Depuis déjà plusieurs années, des recherches sont faites dans le but de mieux comprendre les propriétés des scories de différentes compositions. Les scories occupant une place importante dans les procédés pyrométallurgiques, il est compréhensible qu'il en soit de même. Les scories étant des solutions comprenant une multitude de composantes, l'effet de tous les éléments pouvant en faire partie ne sont pas encore bien définis. L'oxyde d'étain est une des composantes dont l'effet n'est pas encore bien défini. Ceci est dû au fait que dans plusieurs procédés d'importance l'oxyde d'étain n'est qu'une composante mineure et que les efforts se sont concentrés sur des composantes présentes en plus grande quantité comme la silice, la chaux et l'oxyde de fer. Mais, maintenant que l'influence de ces composantes est mieux définie l'intérêt se déplace vers les composantes secondaires qui peuvent, bien que présentes en moindre quantité, avoir des impacts majeurs sur les procédés industriels.

Lors de la production du plomb, plusieurs autres éléments sont récupérés pour être vendus et améliorer la rentabilité des usines ou diminuer les coûts liés à la disposition de certains éléments dangereux pour l'environnement. Ceci résulte en l'interdépendance de plusieurs procédés. L'extrait d'un procédé devient l'intrant d'un autre et une variation dans l'un ou l'autre peut entraîner des problèmes. Il est donc très pratique de pouvoir prédire la réaction d'un élément à un changement de condition d'opération et ainsi minimiser les coûts et le temps liés à l'expérimentation et au rétablissement du procédé en cas d'échec.

La connaissance des propriétés thermodynamiques des solutions et des composés purs permet de calculer les équilibres chimiques entre ces derniers. C'est ce que fait le logiciel FactSage 5.2 en puisant ses données dans la base de données FACT. La base de données FACT est développée au CRCT depuis plusieurs années, tout comme le logiciel FactSage 5.2.

La compagnie Teck Cominco, partenaire de ce projet, connaît des difficultés reliées à la recirculation de l'étain dans son circuit. En effet, l'étain dont on souhaiterait se débarrasser dans la scorie nettoyée des éléments de valeurs après le procédé de volatilisation du zinc (zinc fuming) est transféré partiellement aux procédés subséquents. C'est dans ces procédés que l'étain cause un problème lorsqu'il s'y retrouve en trop grande quantité.

L'objectif principal de ce projet est d'inclure l'oxyde d'étain dans la solution de scorie comprenant les composés suivants : $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$. Cette dernière solution fait partie de la base de données FACT. Ceci en vu de pouvoir prédire le comportement de l'étain dans le procédé de volatilisation du zinc et dans les autres procédés où la phase de scorie est présente comme la fournaise Kivcet. D'autres objectifs sont aussi poursuivis par ce travail soit, l'amélioration de la solution liquide de plomb, le développement d'un sous programme d'optimisation et la démonstration de l'utilité de la base de données développée. Une série de tests est aussi réalisé pour valider les résultats de l'optimisation et pallier au manque de données dans la région principale d'intérêt.

L'optimisation des systèmes binaires et multicomposant est faite selon les étapes normales d'optimisation soit :

- ✧ La revue de la littérature pour en extraire toutes les données relatives aux systèmes d'intérêt.
- ✧ L'évaluation critique de ces données pour en déterminer les meilleures et l'intervalle d'erreur de chacune d'entre elles.
- ✧ Le choix du modèle thermodynamique représentant le mieux la structure physique de la solution à optimiser pour augmenter la signification des

résultats dans le cas d'une extrapolation des données dans un système d'ordre supérieur.

- ✧ L'optimisation du modèle qui consiste à représenter le mieux possibles les données expérimentales disponibles.
- ✧ Validation du modèle par les résultats des tests réalisés dans la région d'intérêt principal.

La première partie de ce mémoire rappelle les notions théoriques nécessaires à la compréhension des modèles thermodynamiques et du procédé de l'usine de Teck Cominco à Trail en Colombie-Britannique. Cette section comprend aussi une présentation du logiciel FactSage 5.2. La seconde partie présente les expériences qui ont été réalisées dans le cadre de ce projet de maîtrise et les résultats obtenus. Le troisième chapitre contient les optimisations réalisées et le programme développé pour faciliter l'optimisation. Le dernier chapitre, quant à lui, présente quelques applications de la base de données développée en relation avec les procédés de l'usine de Trail de TeckCominco.

1 Théorie

1.1 Logiciel de calcul thermodynamique FactSage5.1 (*Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics*)

Le logiciel FactSage 5.2 [02Bal] développé au CRCT, permet, par un algorithme de minimisation de l'énergie de Gibbs, de calculer des équilibres thermodynamiques avec le module 'Equilib'. Les calculs sont faits à partir de différentes bases de données thermodynamiques de substances pures et de solutions liquides et solides. Ces bases de données sont aussi développées au CRCT. Différents modèles sont utilisés pour représenter les propriétés thermodynamiques des différentes solutions. L'un de ces modèles (quasi-chimique modifié), utilisé pour les scories est expliqué plus bas. La procédure d'optimisation des bases de données est présentée à la section suivante.

1.2 Procédure d'optimisation

La procédure d'optimisation se divise en quatre étapes. Tout d'abord, la revue de la littérature permet d'extraire toutes les données thermodynamiques relatives au système d'intérêt (activité, liquidus, solidus, enthalpie de mélange, ...). Les données sont ensuite soumises à une évaluation critique qui permet de déterminer les limites d'incertitudes associées à chacune d'elles. Un modèle de solution représentant le mieux possible la structure de la solution que l'on veut modéliser est choisi. En ajustant les paramètres du modèle choisi on tente de reproduire le plus fidèlement possibles les données de la littérature. Dans le cas présent, en plus d'une évaluation critique des données de la littérature, une série d'expériences est effectuée pour pallier au manque de données et valider l'optimisation dans la région de composition d'intérêt pour l'usine de Trail de Teck Cominco.

1.3 Données thermodynamiques des substances pures

Les données des substances pures déjà saisies dans la base de données FACT sont utilisées dans le présent travail par soucis de consistance avec le reste de la base de données et les autres solutions. Seules les données pour SnO liquide sont ajoutées puisqu'elles étaient inexistantes dans FACT. Ainsi, les propriétés de l'oxyde d'étain liquide retenues sont les suivantes :

$$h_{298,15}^{\circ} = -261352 \quad \text{J/mol}$$

$$s_{298,15}^{\circ} = 64,63159 \quad \text{J/mol}\cdot\text{K}$$

$$c_p^{\circ}(T) = 63 \quad \text{J/mol}\cdot\text{K} \quad (1250\text{K} < T < 3200)$$

Ces données sont tirées de [94Glu] et sont les mêmes que celles utilisées dans la base de données SGTE. L'erreur sur c_p° est estimé à 4 J/K* mol par [91Gur].

Les propriétés de SnO₂ solide utilisées dans le présent travail sont les suivantes :

$$h_{298,15}^{\circ} = -577630 \quad \text{J/mol}$$

$$s_{298,15}^{\circ} = 49,01 \quad \text{J/mol}\cdot\text{K}$$

$$c_p^{\circ}(T) = 76,041 + 7,36217 \times 10^{-3} T - \frac{2223867}{T^2} + 7,69 \times 10^{-10} T^2 \quad \text{J/mol}\cdot\text{K}$$

$$(298,15\text{K} < T < 1903\text{K})$$

Les enthalpies standard sont toujours par rapport aux éléments purs dans leur état à l'équilibre à 298,15K. Les entropies sont les entropies absolues. Ces données sont tirées de la compilation [91Gur] et sont les mêmes que celles utilisées par SGTE. L'erreur sur C_p° estimé par [91Gur] est de 4J/K* mol et est valide dans l'intervalle entre 298,15K et 1903K.

1.4 Modèles thermodynamiques

Le choix du modèle pour représenter les propriétés thermodynamiques d'une solution est très important. Le modèle doit non seulement permettre de calculer mathématiquement une valeur raisonnable, mais doit représenter de façon réaliste la structure de la solution. Ce dernier point est d'autant plus important lorsqu'il faut prédire les propriétés d'une solution dans un système d'ordre supérieur à partir des systèmes binaires et des ternaires. Plusieurs modèles sont décrits dans les pages qui suivent ainsi que leurs propriétés et leurs limites.

1.4.1 Solution idéale

Une solution idéale est définie comme une solution où l'activité est égale à la fraction molaire. Les composés dans un tel cas doivent être très semblables. Dans ce type de solution, l'enthalpie de mélange est nulle puisqu'il n'y a pas de changement dans l'énergie de liaison entre les particules du mélange. La variation d'entropie se limite à la variation d'entropie configurationnelle associée à la distribution spatiale des particules. Dû à la ressemblance des particules en question, l'entropie non-configurationnelle est nulle. Bien entendu, aucun système ne peut être considéré comme parfaitement idéal puisque cette hypothèse implique que les composés devraient être identiques.

1.4.2 Solution régulière

La solution régulière reproduit mieux les phases dont le g^E est faible. Ce type de solution peut être défini comme une solution où :

$$g^E = X_A X_B (\omega - \eta T) \quad [1]$$

L'entropie configurationnelle est considérée comme idéal et donc :

$$g^E = \Delta h_m - T S^{E(non-config)} \quad [2]$$

Certaines hypothèses sont assumées :

- Mélange aléatoire des particules.
- L'énergie de liaison des premiers voisins (ϵ_{AA} , ϵ_{BB} , ϵ_{AB}) est indépendante de la température et de la composition.

- Le nombre de coordination moyen, Z , est constant.
- L'enthalpie de mélange résulte principalement de la variation de l'énergie de liaison totale des premiers voisins.

Si l'attraction ou la répulsion des premiers voisins est très élevée, la distribution aléatoire ne peut plus être assumée et donc le modèle ne reproduit plus les propriétés de la solution.

1.4.3 Représentation polynomiale ou par le formalisme des paramètres d'interaction unifié.

Les solutions régulières peuvent être représentées sous forme polynomiale en exprimant l'enthalpie de mélange et l'entropie en excès par des polynômes de différents formats. Dans ce travail lorsqu'il sera question de représentation polynomiale c'est de la forme suivante qu'il sera question :

$$g^E = (X_m^i \cdot X_n^j)(A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^3 + FT^{-1}) \quad [3]$$

Le formalisme des paramètres d'interaction unifiés est utilisé dans le cas de solutions très diluées. Ce modèle, basé sur les travaux de [62Wag] a été développé au CRCT [86Pel1] [90Bal]. Les paramètres polynomiaux peuvent facilement être transformés dans ce formalisme et vis versa. Il faut toutefois tenir compte du domaine de validité de la solution avant de faire une telle transformation. Le coefficient d'un soluté i dans une solution diluée s'exprime comme suit selon le formalisme d'interaction unifié :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^o + \ln \gamma_{\text{solvant}} + \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} X_j + \sum_{j,k=1}^N \varepsilon_{ijk} X_j X_k \quad [4]$$

$$\text{où} \quad \ln \gamma_{\text{solvant}} = -1/2 \sum_{j,k=1}^N \varepsilon_{jk} X_j X_k - 2/3 \sum_{j,k,l=1}^N \varepsilon_{jkl} X_j X_k X_l$$

$\ln \gamma_i^0$ = coefficient d'activité henrien du soluté i dans le solvant

ε_{ij} = paramètre d'interaction du 1^{er} ordre

ε_{ijk} = paramètre d'interaction du 2^e ordre

X_j = fraction molaire de l'espèce j.

1.4.4 *Modèle quasi-chimique modifié*

En 1939 Fowler et Guggenheim [39Fow] développèrent le modèle quasi-chimique. Ce modèle évalue l'énergie de Gibbs d'une solution en se basant sur les concentrations de paires plutôt que sur les concentrations des constituants. Ce modèle se révèle utile pour les solutions dont la distribution s'écarte de celle approximée par Bragg-Williams. Ce modèle a toutefois des limites. Le maximum d'ordonnement est fixé à une quantité molaire égale des deux composants, ce qui n'est pas toujours le cas dans la réalité comme dans les solutions liquides de silice où le maximum est généralement à 1/3. De plus, dans ce modèle, l'énergie de formation des paires n'est pas fonction de la composition de la solution. En 1984 et 1986, Pelton et Blander [84Pel] [86Pel] développèrent une version modifiée du modèle quasi-chimique qui solutionne ces problèmes en plus de proposer un formalisme pour les systèmes multicomposantes en utilisant les méthodes d'interpolation de type Kohler [60Koh] et Toop [65Too]. Un résumé du modèle quasi-chimique modifié pour l'ordonnement à courte distance est présenté dans [00Pel] et [01Pel] avec la notation la plus récente. La section suivante est une présentation de ce modèle.

Considérons un système binaire A-B. Les atomes A et B sont distribués sur un réseau. L'équation suivante représente la formation de deux paires de plus proches voisins A-B à partir d'une paire A-A et d'une paire B-B.



Où Δg_{AB} représente la variation d'énergie libre non-configurationnelle pour la formation de deux (2) moles de paire (A-B). Considérons les variables suivantes pour l'explication de la suite du modèle :

n_A : Nombre de mole de constituant A

n_B : Nombre de mole de constituant B

n_{ij} : Nombre de mole de paires (i-j)

Z_A : Nombre de coordination de A

Z_B : Nombre de coordination de B

Le nombre de liaisons émanant des atomes i étant $Z_i n_i$, le bilan de masse peut être écrit de la façon suivante:

$$Z_A n_A = 2 n_{AA} + n_{AB} \quad [6]$$

$$Z_B n_B = 2 n_{BB} + n_{AB} \quad [7]$$

Les fractions de paires et les fractions molaires (ou de site) sont définies respectivement comme ceci :

$$X_{ij} = n_{ij} / (n_{AA} + n_{BB} + n_{AB}) \quad [8]$$

$$X_A = n_A / (n_A + n_B) = 1 - X_B \quad [9]$$

On définit donc les fractions équivalentes de coordination de la façon suivante:

$$\begin{aligned} Y_A &= Z_A n_A / (Z_A n_A + Z_B n_B) \\ &= Z_A X_A / (Z_A X_A + Z_B X_B) \\ &= 1 - Y_B \end{aligned} \quad [10]$$

Il s'agit en fait de la fraction molaire pondérée par le nombre de coordination. Une réorganisation des équations [5] et [6] dans [8] et [10] donne :

$$Y_A = X_{AA} + X_{AB}/2 \quad [11]$$

$$Y_B = X_{BB} + X_{AB}/2 \quad [12]$$

L'entropie de configuration de mélange des paires A-A, B-B et A-B aléatoirement distribuées est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta S^{config} = -R(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) - R[n_{AA} \ln(X_{AA} / Y_A^2) + n_{BB} \ln(X_{BB} / Y_B^2) + n_{AB} \ln(X_{AB} / 2Y_A Y_B)] \quad [13]$$

Comme il n'existe aucune solution exacte pour l'entropie dans un système à trois dimensions, l'équation [13] n'est qu'une approximation qui s'avère être exacte pour une distribution dans une dimension (modèle d'Ising). Ainsi, lorsque les nombres de coordinations sont égaux à deux, la solution est exacte. Cette approximation entraîne que les paramètres Z deviennent mathématiques et non physiques.

L'énergie libre de la solution est donnée par :

$$G = (n_A g_A^0 + n_B g_B^0) - T\Delta S^{config} + (n_{AB} / 2)\Delta g_{AB} \quad [14]$$

Où g_A^0 et g_B^0 sont les énergies libres des composantes pures. On remarque que lorsque l'énergie de formation des paires A-B est nulle et que par conséquent les composantes devraient être distribuées aléatoirement sur les sites et que :

$$\begin{aligned}
X_{AA} &= Y_A^2 \\
X_{BB} &= Y_B^2 \\
X_{AB} &= Y_A Y_B
\end{aligned}
\tag{15}$$

Le dernier terme de l'équation [14] devient nul et l'équation se réduit à l'expression d'approximation de mélange aléatoire de Bragg-Williams. La solution régulière peut donc être considérée comme un cas limite du modèle quasi-chimique modifié.

La distribution d'équilibre est calculée en minimisant l'énergie de Gibbs à une composition fixe, ce qui donne la constante d'équilibre de l'équation quasi-chimique.

$$\frac{X_{AB}^2}{(X_{AA}X_{BB})} = 4 \exp\left(\frac{-\Delta g_{AB}}{RT}\right)
\tag{16}$$

Lorsque Δg_{AB} devient de plus en plus négatif le minimum de l'énergie libre est atteint à $Y_A=Y_B=1/2$ contrairement au modèle quasi-chimique de Fowler et Guggenheim où le minimum était atteint lorsque $X_A=X_B=1/2$. Afin de faciliter le lissage des données expérimentales, Δg_{AB} est exprimée sous forme de polynôme des fractions équivalentes :

$$\Delta g_{AB} = (\omega_{AB}^0 - \eta_{AB}^0 T) + \sum_{(i+j \geq 1)} q_{AB}^{ij} Y_A^i Y_B^j
\tag{17}$$

Où $q_{AB}^{ij} = (\omega_{AB}^{ij} - \eta_{AB}^{ij} T)$, $(\omega_{AB}^0 - \eta_{AB}^0 T) = \Delta g_{AB}^0$ et ω_{AB}^0 , η_{AB}^0 , ω_{AB}^{ij} et η_{AB}^{ij} sont les paramètres ajustables du modèle.

Dans les systèmes multi-composantes les paramètres des systèmes binaires sont extrapolées selon des méthodes similaires à celles développées par Kohler et Toop [60Koh] [65Too] selon qu'un modèle géométrique symétrique ou asymétrique soit souhaitable. D'autres modèles sont proposés dans la littérature tels Muggianu [75Mug]

ou Muggianu/Toop [80Hil], mais les avantages des modèles Kohler et Kohler/Toop ont été discutés par [00Cha] surtout pour les solutions très diluées en une des composantes. La figure 1.1 illustre ces méthodes géométriques d'extrapolation telles que présentées par [00Cha].

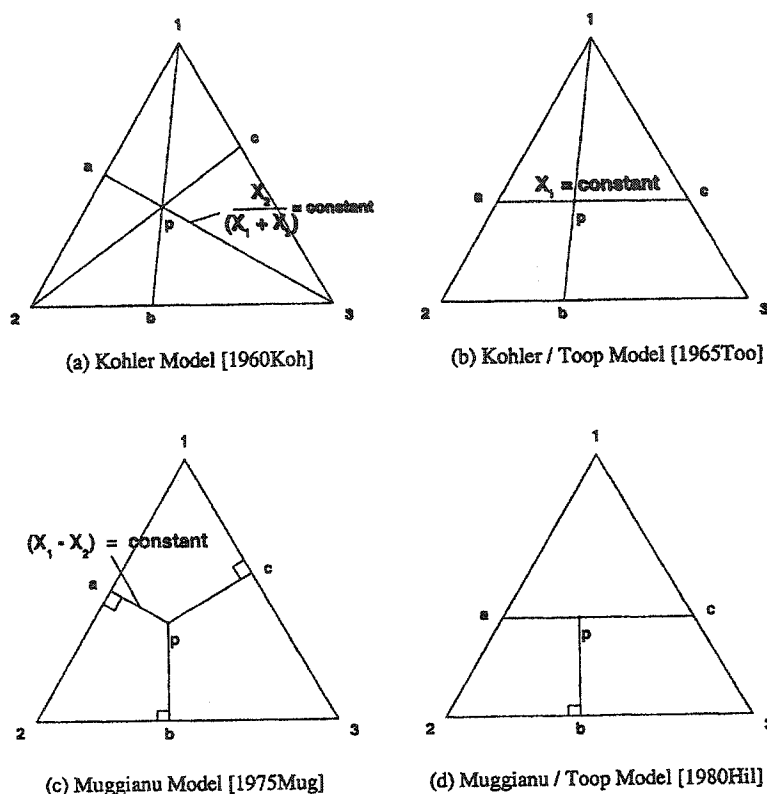


Figure 1.1: Modèles géométriques d'extrapolation dans les systèmes ternaires à partir de systèmes binaires [00Cha].

Le choix du type d'interpolation (symétrique ou asymétrique) se base sur le comportement des composantes dans la solution. Ainsi, si deux des composantes ont un comportement semblable et différent de la troisième, le choix d'une interpolation asymétrique est souhaitable. Dans le cas où les trois composantes ont un comportement semblable ou différent, l'interpolation symétrique est le choix qui s'impose. Par

comportement on peut vouloir dire formeur ou briseur de réseau comme dans les solutions d'oxydes liquides. La silice est un bon exemple de formeur de réseau. En effet, dans les scories riches en silice, les cations de silicium forment des tétraèdres entourés de quatre anions d'oxygène. Ces unités peuvent se joindre en chaînes ou en anneaux polymériques par des atomes d'oxygène de liaison. Ainsi, le liquide est composé de petites unités anioniques qui sont présentées à la figure 1.2. D'autres cations tels Fe^{2+} , Ca^{2+} et Na^+ tendent à briser les liens pour former des oxygènes qui ne forment pas de liaison (O^-) ou des oxygènes libres (O^{2-}). La viscosité de la solution liquide est influencée par son degré de polymérisation.

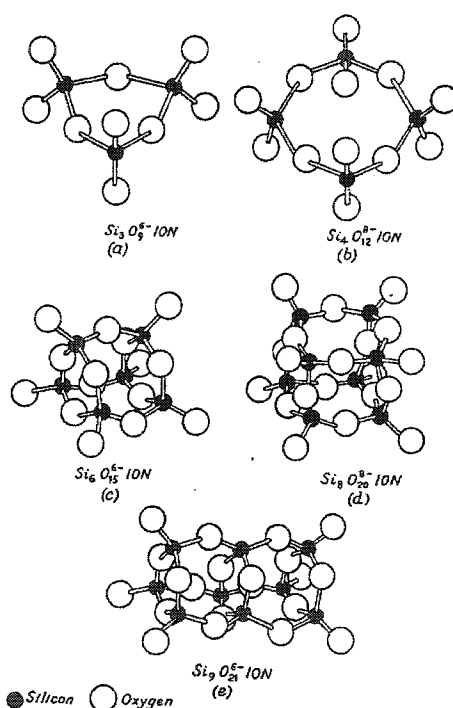


Figure 1.2: Unités anioniques de silice dans une solution liquide.[54Boc]

Si une correspondance satisfaisante entre les calculs et les valeurs expérimentales n'est pas atteinte par cette seule extrapolation, il est possible d'ajouter des paramètres ternaires. En effet, un paramètre représentant l'effet de l'ajout d'une troisième composante sur l'énergie de formation d'une paire composée des deux premières

composantes peut être ajouté. Considérons $q_{AB(C)}^{ijk}$, un paramètre ternaire agissant sur le système binaire A-B. Selon que l'interpolation symétrique ou asymétrique ait été choisie, l'énergie de formation des paires A-B dans le ternaire A-B-C devient respectivement :

$$\Delta g_{AB} = \left(\Delta g_{AB}^o + \sum_{(i+j) \geq 1} q_{AB}^{ij} \left(\frac{Y_A}{Y_A + Y_B} \right)^i \left(\frac{Y_B}{Y_A + Y_B} \right)^j \right) + \sum_{\substack{k \geq 1 \\ i \geq 0 \\ j \geq 0}} q_{AB(C)}^{ijk} \left(\left(\frac{Y_A}{Y_A + Y_B} \right)^i \left(\frac{Y_B}{Y_A + Y_B} \right)^j Y_C^k \right) \quad [18]$$

$$\Delta g_{AB} = \left(\Delta g_{AB}^o + \sum_{(i+j) \geq 1} q_{AB}^{ij} Y_A^i (1 - Y_A)^j \right) + \sum_{\substack{k \geq 1 \\ i \geq 0 \\ j \geq 0}} q_{AB(C)}^{ijk} \left(Y_A^i (1 - Y_A)^j \left(\frac{Y_C}{Y_B + Y_C} \right)^k \right) \quad [19]$$

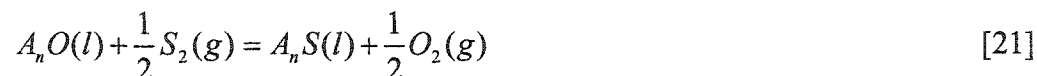
1.4.5 Modèle de «capacité de sulfure» (sulphide capacity).

Ce modèle a d'abord été développé par [87Red] [89Red] pour les scories basiques et par la suite modifié par [93Pel] pour s'appliquer aux scories acides. Le modèle de capacité de sulfure (CS), permet la prédiction de la CS d'une solution multicomposante de scorie à partir de l'activité des oxydes sans l'ajout de paramètre. [93Pel] montre l'efficacité de ce modèle dans plusieurs systèmes. La CS est définie comme ceci par [64Fin] :

$$C_S = (wt \text{ pct S}) \left(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \right)^{1/2} \quad [20]$$

La CS est considérée comme constante si la quantité de soufre dissout dans la scorie est relativement basse.

Considérons la réaction d'échange du soufre et de l'oxygène suivante où A_nO et A_nS sont des composants de la scorie:



La constante d'équilibre de cette équation est définie comme suit :

$$K_A = \frac{a_{A_nS}}{a_{A_nO}} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \right)^{1/2} = \exp \left(\frac{-\Delta G_A^\circ}{RT} \right) \quad [22]$$

Voici les hypothèses du modèle :

- Valide pour les gros ions (S^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , I^-) qui ne s'insèrent pas dans le réseau.
- Distribution aléatoire.
- Faible teneur, la loi de Henry s'applique, donc l'activité de A_nS varie directement avec la quantité de soufre en solution.
- L'activité de l'oxyde correspondant est connue pour le système sans soufre et on considère qu'elle varie linéairement avec l'ajout de soufre.

Considérons d'abord un système binaire A_nO-SiO_2 . Ce système est basique si $X_{SiO_2} < 1/3$ et acide si $X_{SiO_2} > 1/3$. Dans chacun de ces cas, le traitement est légèrement différent. Commençons par le système basique où les ions sont répartis comme suit :

Tableau 1.1: Distribution des anions et des cations dans le cas d'une scorie basique.

Cation	Proportion sur le réseau cationique
$A^{2+/n}$	1
Anions	Proportion sur le réseau anionique
SiO_4^{4-}	$\frac{X_{SiO_2}}{(X_{AnO} - X_{SiO_2} + X_{AnS})}$
O^{2-}	$\frac{X_{AnO} - 2X_{SiO_2}}{(X_{AnO} - X_{SiO_2} + X_{AnS})}$
S^{2-}	$\frac{X_{AnS}}{(X_{AnO} - X_{SiO_2} + X_{AnS})}$

Dans ce cas la définition du réseau anionique n'est pas la définition standard. Le réseau anionique contient les ions énoncés dans le tableau 1.1, où chacun des SiO_4^{4-} peut être lié avec 1, 2, 3 ou 4 autres SiO_4^{4-} .

Dans le cas d'une scorie basique, l'activité de A_nS peut être définie comme :

$$a_{A_nS} = \frac{X_{A_nS}}{(X_{AnO} - X_{SiO_2} + X_{AnS})} \cdot \gamma_{A_nS}^\circ \quad [23]$$

Le coefficient d'activité Henrien, $\gamma_{A_nS}^\circ$, est fixé à un, mais pourrait être modifié pour tenir compte de l'enthalpie et de l'entropie non-configurationnelle. L'activité de A_nS peut donc être calculée avec l'équation [22] à des pressions partielles de O_2 et de S_2 données. X_{AnS} peut ensuite être déduit à partir de l'équation [23]. La capacité de sulfure peut être calculée par l'équation suivante en supposant $\gamma_{A_nS}^\circ$ égale à un :

$$C_S = a_{A_nO} \frac{(1 - 2X_{SiO_2})}{(X_{AnO}M_{A_nO} + X_{SiO_2}M_{SiO_2})} C_S^\circ \quad [24]$$

où

$$C_S^\circ = \frac{100M_S K_A}{\gamma_{A_nS}^\circ} \quad [25]$$

Dans le cas d'une scorie acide le modèle considère qu'il n'y a pas d'ion O^{2-} , mais seulement des O_{pont} qui font la liaison entre des tétraèdres de silicate et des $O_{lié}$ qui sont attachés à un seul tétraèdre. L'entropie configurationnelle peut être décrite comme suit :

$$\Delta S = -R \left[X_{A_nS} \ln \frac{X_{A_nS}}{X_{SiO_2} + X_{A_nS}} + X_{SiO_2} \ln \frac{X_{SiO_2}}{X_{SiO_2} + X_{A_nS}} \right] - R \left[n_{pont} \ln \frac{n_{pont}}{n} + (n - n_{pont}) \ln \frac{(n - n_{pont})}{n} \right] \quad [26]$$

Où la première partie compte pour la distribution des ions S^{2-} et des tétraèdres de silicate sur les sites du réseau, alors que la seconde partie considère la distribution des O_{pont} et des $O_{lié}$ sur les sites potentiels de pont entre deux tétraèdres de silicate. Où n représente

le nombre potentiel de sites de ponts $\left(\frac{2X_{SiO_2}^2}{X_{SiO_2} + X_{A_nS}} \right)$ et $n_{pont} = (2X_{SiO_2} + X_{A_nO})$ le nombre

de mole d' O_{pont} distribuées aléatoirement sur les sites de pont. En dérivant l'équation [26] on obtient :

$$a_{A_nS} = \frac{X_{A_nS}}{X_{SiO_2} + X_{A_nS}} \cdot \left(\frac{2X_{SiO_2}}{1 - X_{SiO_2}} \right)^2 \cdot \gamma_{A_nS}^\circ \quad [27]$$

Encore une fois, il est possible de calculer X_{A_nS} en substituant [27] dans [22]. La CS peut être calculée avec l'équation suivante :

$$C_s = a_{A_nO} \frac{X_{SiO_2}}{(X_{A_nO} M_{A_nO} + X_{SiO_2} M_{SiO_2})} \left(\frac{1 - X_{SiO_2}}{2X_{SiO_2}} \right) C_s^\circ \quad [28]$$

Il est à noter que les équations pour les scories acides et basiques sont aussi valides si l'on remplace la silice par TiO_2 où par $AlO_{3/2}$.

Dans les systèmes ayant plusieurs composants acides (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ...) et un composant basique les équations [24] et [28] permettent de calculer la capacité de soufre en remplaçant SiO_2 par la somme des composants acides.

Dans le cas où le système est composé de plusieurs composants basiques et d'un composant acide la capacité de sulfure se calcul comme suit :

$$\log C_S = y_A \log C_{S(A)} + y_B \log C_{S(B)} + y_C \log C_{S(C)} + \dots \quad [29]$$

où $\log C_{S(A)}$ est la valeur de $\log C_S$ dans le système binaire A_nO-SiO_2 à la même teneur en SiO_2 que dans le système multicomposant.

Plus généralement, dans le cas d'un système à plusieurs composants basiques et acides, l'équation [29] s'applique, mais $\log C_{S(A)}$ est la valeur de $\log C_S$ dans le système multicomposants $A_nO-SiO_2-Al_2O_3-TiO_2-\dots$ à la même teneur en composants acides que dans le système multi-composants total.

1.5 *Problématique de l'étain*

C'est de difficultés émanant du procédé de volatilisation du zinc que le désir de mieux connaître et prévoir le comportement de l'oxyde d'étain dans la scorie est né. En effet, la trop grande déportation de l'oxyde d'étain vers la fumée cause des problèmes de charge circulante dans le circuit et éventuellement une réduction de la récupération de l'indium dans le circuit de séparation par solvant. La scorie est une des rares portes de sortie de l'usine et serait une bonne façon de se débarrasser de l'étain.

Étant donnée le coût de plus en plus bas du zinc et du plomb sur le marché, il est de plus en plus intéressant de traiter des concentrés riches en éléments mineurs plus payants. C'est ce que veut faire Teck Cominco en traitant des concentrés riches en indium qui ont une valeur ajoutée importante. Par contre, ces concentrés contiennent généralement beaucoup d'oxyde d'étain, ce qui ajoute au désir de comprendre le comportement de l'étain.

2 Description de l'opération de l'usine de Trail C.-B. de Teck Cominco.

L'usine de Trail est séparée en deux parties principales, le côté plomb et le côté zinc, en plus des services connexes comme les ressources humaines et le service des finances. La section suivante propose un survol des opérations de l'usine de Trail de Teck Cominco [COM]. Un schéma des opérations de l'usine est présenté à l'annexe A.

2.1 Côté zinc

Le côté zinc comprend six usines métallurgiques principales, une usine de fertilisant, deux usines de métaux spéciaux et une usine d'acide sulfurique

2.1.1 Réception des concentrés

L'usine de Trail reçoit environ 500 000 tonnes de concentré de zinc par année. Le concentré consiste en du minerai principalement constitué de sulfure de zinc broyé duquel la gangue a été retirée. Ces concentrés proviennent principalement de la mine Red Dog en Alaska. À leur réception les concentrés sont échantillonnés puis acheminés par convoyeurs dans des silos d'entreposage. À partir de ces silos, les concentrés sont mélangés pour obtenir des teneurs en éléments mineurs acceptables pour le procédé.

2.1.2 Usine de grillage

Environ 3/4 du concentré de zinc est traité par l'usine de grillage. L'usine comprend trois fours à grillage. Le reste est traité dans les installations de lixiviation sous pression. Dans les fours à grillage, le concentré sulfureux est brûlé avec de l'air enrichie en oxygène pour former de l'oxyde de zinc impure (calcine). Après refroidissement, le calcine est broyé dans un broyeur à boulets puis récupéré dans des cyclones et des précipitateurs électrostatiques avant d'être transporté dans des silos adjacents à l'usine de lixiviation. L'équation suivante présente la réaction qui se produit dans le four de grillage.



[30]

Les gaz sortent de ce procédé à environ 930°C et contiennent 8% de SO₂. Ils servent à produire de la vapeur qui est utilisée pour chauffer d'autres procédés. Finalement, le gaz est nettoyé avant d'être dirigé vers l'usine d'acide sulfurique

2.1.3 Usine de lixiviation sous pression

C'est en 1981 que la première usine de lixiviation direct des concentrés de zinc au monde est mise en marche à Trail. Ce procédé lixivie directement le zinc à partir du concentré de sulfures. Cette usine a la capacité de traiter 25% de l'alimentation en zinc totale. Pour assurer l'efficacité du procédé le concentré doit être rebroyé dans un broyeur à boulets avant d'être transféré dans le réacteur autoclave avec de l'acide des cellules d'électrolyses et de l'oxygène pur. La mixture est agitée et gardée légèrement sous 150°C et 1400kPa dans l'autoclave pour éviter la polymérisation du soufre (anneaux S₈) et ainsi l'augmentation importante de la viscosité de la solution. Ce procédé permet la récupération du soufre sous forme élémentaire. Le soufre est récupéré par l'entremise de cellules de flottation et d'une série de filtres. Une partie du soufre est vendue sur le marché et une autre partie est envoyée aux fours de grillage pour être transformée en SO₂. La solution de sulfate de zinc et les résidus de lixiviation sont ensuite transférés vers le procédé de lixiviation sous forme de sulfate.

2.1.4 Usine de lixiviation sous forme de sulfates

Cette usine lixivie environ 1300 tonnes par jour de calcine provenant de l'usine de grillage et purifie les solutions combinées de l'usine de lixiviation des oxydes et de l'usine de lixiviation sous pression.

Le calcine est mélangé à la solution de lixiviation provenant des usines de lixiviation des oxydes et de lixiviation sous pression et à l'acide provenant des cuve d'électrolyses dans onze réservoirs maintenus à différents pH (entre 1,7 et 3,5). Au début de la lixiviation, l'acide fort dissout une quantité importante de fer, mais comme le procédé évolue et l'acidité diminue, la majorité du fer reprécipite. Après la lixiviation la pulpe

est distribuée entre quatre épaisseurs acides où la solution de sulfate de zinc est séparée des résidus de lixiviation. Ces derniers sont ensuite filtrés avant d'être pompés du côté plomb pour récupérer les autres métaux d'intérêt et le zinc résiduel. La surverse des épaisseurs est ensuite dirigée vers une série de réservoir où l'acidité de la solution est diminuée et où de l'air est injecté pour faire précipiter le fer résiduel. La solution est alors séparée des résidus par une série d'épasseurs et de filtreurs. La solution claire des épasseurs est ensuite dirigée vers le circuit de purification par poussières de zinc. Cette solution est appelée surverse neutre des épasseurs (neutral thickeners overflow, NTO).

2.1.5 Circuit de purification

Ce circuit sert à enlever les traces de métaux tels le cadmium, le cobalt, le cuivre, le thallium et l'antimoine. Ces métaux sont enlevés par l'ajout de poussière de zinc en trois étapes. Le zinc, plus réactif, prend la place de métaux moins réactifs dans la solution et force ces derniers à précipiter. Pour la première étape, la solution est maintenue à 60°C et sert à enlever principalement le cuivre et le cadmium. Ce résidu est envoyé à l'usine de cadmium. La deuxième étape consiste à chauffer la solution à 78°C et à ajouter encore une fois de la poussière de zinc. Cette étape enlève le cobalt et le nickel et ce résidu est renvoyé à la fournaise Kivcet. La précipitation du cobalt est l'étape la plus difficile et requière environ 80% de la poussière de zinc utilisée pour la purification. Finalement, la dernière étape enlève le reste des impuretés. La solution est filtrée entre chaque étape. La solution purifiée est ensuite refroidie pour faire précipiter le gypse. La solution et le gypse sont séparés et dirigée vers l'usine d'électrolyse.

2.1.6 Usine d'électrolyse

Le bâtiment actuel a été bâti en 1983 et a une capacité de déposition de 290 000 tonne de zinc par année. Il contient 548 cellules d'électrolyse disposées en deux sections de 132 cellules et une section de 142 cellules. Chacune de ces sections est alimentée par un rectifieur de courant d'une capacité de 67000 ampères et de 450 volts. Les anodes sont faites de plomb et les cathodes d'aluminium. Le zinc n'est pas utilisé pour les cathodes

puisque'il n'est pas assez fort pour supporter son propre poids. Les cathodes sont laissées en solution pour 72 heures avant d'être retirées. Une fois le zinc récupéré de sur les cathodes, il est envoyé à la fonderie qui se situe dans la même bâtisse. Les cathodes d'aluminium sont nettoyées puis renvoyées à l'électrolyse. La solution acide dont la teneur en zinc a atteint un certain niveau est retournée aux usines de lixiviations et forme ainsi une boucle.

2.1.7 Fonderie

Les feuilles de zinc retirées de cathodes sont fondues dans deux fournaies à induction d'une capacité de 950 tonnes par jour. Le zinc liquide est alors transféré dans quatre fournaies pour l'ajustement de l'alliage selon les spécifications des clients. Les principaux éléments d'alliages sont l'aluminium, le cadmium et le plomb. Sept roues de coulée sont disponibles pour la coulée des alliages. La fonderie produit aussi la poussière de zinc nécessaire à la purification.

2.1.8 Usine de lixiviation des oxydes

Cette usine est alimentée par la poussière produite par les fournaies de volatilisation du zinc du côté plomb qui est riche en oxyde de zinc. Cette poussière est d'abord traitée avec du carbonate de sodium pour enlever le chlore et le fluore. Le chlore et le fluore pourraient corroder les anodes et les cathodes lors du procédé d'électrolyse. Cette poussière, maintenant sans halogène, est mélangée dans un réservoir Pachucas avec des résidus secondaires du côté zinc et de l'acide recirculée pour être lixiviée. Les réservoirs Pachucas sont faits de bois et sont conçus sur le principe d'un percolateur. Après cette première étape les résidus sont séparés à l'aide d'un épaisseur puis ensuite filtrés avant d'être repompés du côté plomb pour être retraités. La solution est quant à elle transférée à la deuxième étape de lixiviation. Dans cette étape, la solution est partiellement neutralisée par l'ajout de poussière et de fer pour faire précipiter le germanium, l'indium, l'arsenic et l'antimoine. Ce précipité est ensuite dirigé vers l'usine de germanium et d'indium. Le cadmium encore en solution est précipité par ajout de poussière de zinc. Le zinc, plus réactif prend la place du cadmium en solution

et force ce dernier à précipiter. Ce précipité est récupéré par filtration puis envoyé à l'usine de cadmium. La solution est retournée à l'électrolyse.

2.1.9 Usine de cadmium

La nouvelle usine de cadmium a été bâtie en 1991 pour rencontrer la hausse des teneurs en cadmium du concentré de la mine Red Dog. Les résidus de l'usine de lixiviation des oxydes et de lixiviation sous forme de sulfates sont lixiviés avec de l'acide provenant des cellules d'électrolyse et filtrés en trois étapes pour enlever le zinc, le cuivre et le thallium avant de précipiter le cadmium dissout par ajout de poussière de zinc. Le précipité obtenu contient plus de 99% cadmium. Une dernière étape de purification consiste en la distillation sous vide. Le cadmium obtenu par ce procédé est pur à 99,99%. Ce procédé a une capacité de 1400 tonnes par année. Le cadmium est ensuite coulé sous différentes formes : billettes, balles et bâtons. Le thallium est aussi récupéré dans cette usine, mais comme il n'y a pas de demande pour ce métal, il est entreposé dans une forme stable.

2.1.10 Usine de métaux spéciaux (germanium et indium)

Les résidus de la deuxième lixiviation de l'usine de lixiviation des oxydes sont traités dans cette usine. Les résidus sont d'abord lixiviés dans de l'acide sulfurique pour dissoudre l'indium et le germanium. Après filtration la solution est traitée dans un réacteur d'extraction par solvant où les deux métaux sont récupérés pour être ensuite précipités et raffinés dans un produit de valeur commerciale. Le germanium est vendu sous forme de poudre d'oxyde de germanium et l'indium sous forme métallique de pureté 99,999%. Cette usine a une capacité de 23 tonnes par années.

2.1.11 Usine d'acide sulfurique

Tous les gaz provenant des fours à grillage et de la fournaise Kivcet contenant du SO_2 passent au travers d'unités qui enlève le mercure sous forme de chlorures. Les gaz sont par la suite traités dans cette usine par des unités à contact simple Monsanto. Ces unités convertissent 95% du SO_2 en de l'acide sulfurique pure à 93% qui est vendu sur le

marché. Le SO_2 est d'abord oxydé en SO_3 à l'aide d'un catalyseur puis mis en contact avec de l'eau pour former l'acide sulfurique. Le reste du SO_2 est capté dans un procédé de nettoyeur à l'hydroxyde d'ammoniac qui réduit les gaz rejetés dans l'atmosphère à 500 ppm de SO_2 . La solution de bisulfite d'ammonium produite par le nettoyeur à l'ammoniac est traitée avec de l'acide sulfurique pour former du gaz SO_2 pur et une solution de sulfate d'ammonium. Le gaz est comprimé et condensé pour former un liquide qui est vendu. La solution de sulfate d'ammonium et l'acide qui ne sont pas vendus sont pompés à l'usine de fertilisant pour produire un fertilisant de sulfate d'ammonium.

2.1.12 Usine de fertilisant

Deux types de fertilisant sont produits dans cette usine d'une capacité de 260 000 tonnes par année. Le premier type est les granules de sulfate d'ammonium. Ces dernières sont produites par neutralisation de l'acide sulfurique pure à 93% par de l'ammoniac anhydre. Le sel fondu résultant est déchargé avec les fines dans un granulateur pour former des granules sphériques. Après séchage, tamisage et emballage le fertilisant est envoyé sur le marché. Le deuxième type de fertilisant est le sulfate d'ammonium cristallin. Il est produit par évaporation dans un crystalliseur de la solution faible en sulfate d'ammonium provenant de l'usine d'acide. Les gros cristaux sont séparés de la liqueur mère puis séchés dans trois séchoirs au gaz avant d'être vendus.

2.2 Côté plomb

Les opérations du côté plomb sont séparées en sept usines principales qui produisent les métaux suivant : plomb, argent, or, bismuth, cuivre et arsenic. En plus du concentré de plomb, le côté plomb traite aussi des résidus du côté zinc, des batteries recyclées et des résidus de cuivre.

2.2.1 Manutention de l'alimentation

Le concentré de plomb traité à l'usine de Trail provient de la mine Red Dog en Alaska. Après leur arrivée, les concentrés sont échantillonnés puis transférés dans la bâtisse de

l'alimentation qui contient 12 silos d'une capacité de 90 tonnes chacune. Les différents fondants, la silice, le charbon (coke) et les résidus sont aussi entreposés dans ces silos. Selon la recette de chargement, les différents silos déchargent leur contenu sur un convoyeur qui achemine le mélange à un séchoir. Une fois le mélange sec, il est broyé à une grosseur inférieure à un millimètre. Ce mélange est ensuite entreposé dans un silo en attendant d'être alimenté à la fournaise Kivcet avec du coke (1 à 1,5 cm de diamètre pour former la couverture de coke) et de l'oxygène.

2.2.2 Fournaise Kivcet

La fournaise Kivcet a été développée en Russie. L'alimentation de la fournaise se fait par les brûleurs du puit de réaction. Dans ce puit, le soufre dans le concentré et le charbon (coke) brûlent presque instantanément. La réaction est décrite à l'équation 31.



La fournaise Kivcet est conçue pour être en mesure de traiter une quantité importante de résidus (charge endothermique) et donc la réactivité du charbon utilisé dans le puit de réaction est de la plus grande importance. Cette réaction produit du gaz à une concentration en SO_2 de 15% et transforme le sulfure de plomb en oxyde de plomb. Les fondants et les oxydes de plomb, zinc et fer forment un mélange semi fondu qui se retrouve enfouie sous une couverture de charbon (coke). Comme le charbon s'enfonce tranquillement dans la scorie, l'oxyde de plomb est réduit pour former du plomb liquide (équation 32).



La scorie et le plomb liquide impur passent ensuite sous le mur de séparation pour entrer dans le second compartiment de la fournaise. Ce mur est important puisqu'il force les gaz à s'échapper par les échangeurs de chaleur. Dans ce compartiment, trois électrodes

de carbone chauffent le mélange ce qui permet à la scorie et au plomb liquide de se séparer en deux couches distinctes. La scorie est ensuite déversée dans la fournaise de volatilisation du zinc ou solidifiée pour entreposage. Le plomb est dirigé vers la fournaise de nettoyage (drossing furnace). Les gaz de la fournaise sont d'abord refroidis de 1200°C à 700°C dans un échangeur de chaleur par radiation puis ensuite dans un échangeur de chaleur par convection pour être finalement nettoyés dans un précipitateur électrostatique et envoyés à l'usine d'acide sulfurique. L'énergie récupérée par les échangeurs de chaleur est utilisée pour produire de la vapeur. Le volume de gaz généré par la fournaise Kivcet est d'environ $22\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$.

2.2.3 Fournaise de nettoyage (drossing furnace)

Dans cette fournaise, le plomb est refroidi de 900°C à environ 400°C . Cette baisse de température favorise la formation d'une matte de cuivre qui est enlevée et envoyée à l'usine des produits du cuivre. L'étape subséquente consiste à injecter de l'oxygène pour oxyder l'arsenic et l'antimoine pour former une scorie qui peut être enlevée. Le plomb est alors coulé en lingot de 5 tonnes et transféré à la raffinerie pour électro-raffinage.

2.2.4 Volatilisation du zinc (zinc fuming furnace)

Deux fournaises de volatilisation du zinc sont en opération à Trail. La plus ancienne est alimentée avec de la scorie solidifiée produite par la fournaise Kivcet ou par le haut-fourneau (blast furnace) autrefois en opération. La fournaise la plus récente est alimentée par la scorie liquide provenant directement de la fournaise Kivcet. Les deux fournaises sont semblables. Il s'agit d'un manteau d'acier refroidi à l'eau. Un mélange d'air, d'oxygène et de fines particules de charbon est injecté par des tuyères placées dans la partie inférieure du manteau. Le procédé de volatilisation du zinc est discontinu. Le procédé est présenté dans la figure 1.3 tel que décrit par [85Ric], [85Ric2] et [85Ric3]. Les oxydes de zinc et de plomb sont réduits par le charbon puis volatilisés. Ils sont ensuite immédiatement réoxydés et sont emportés par les gaz comme des poussières. D'autres métaux sont aussi volatilisés en différentes proportions et sous différentes

formes, tels l'étain, l'antimoine, l'arsenic, le germanium et l'indium. La scorie n'ayant pas été volatilisée à la fin du cycle contient principalement de la silice, de la chaux et de l'oxyde de fer. Cette scorie est solidifiée et vendue comme additif pour le ciment ou entreposée. La poussière est quant à elle refroidie et récupérée dans un filtreur à sacs (baghouse) puis envoyée à la lixiviation des oxydes. La problématique à l'origine de ce projet provient de ce procédé et est décrite à la section 1.5.

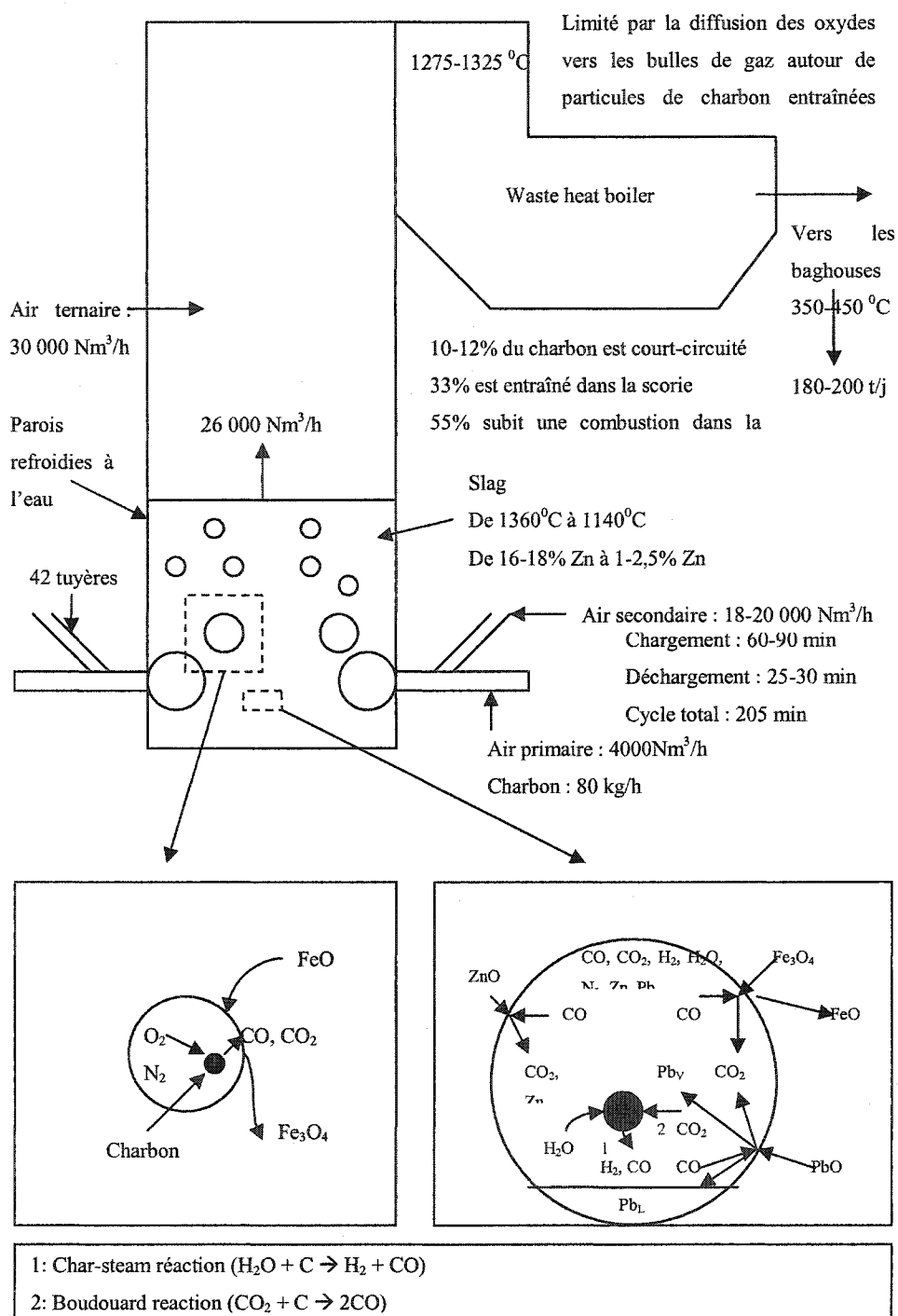


Figure 2.1: Procédé de volatilisation du zinc

2.2.5 Raffinerie de plomb

Depuis 1902, le procédé Betts est utilisé à Trail pour raffiner le plomb. Les lingots provenant de l'usine de nettoyage (drossing) sont refondus et coulés en forme d'anodes. La raffinerie compte 1000 cellules. Les cathodes sont de minces feuilles de plomb déjà raffinées. Les feuilles sont produites à l'aide d'un cylindre rotatif refroidi à l'eau et sont ensuite coupées à la bonne dimension. L'électrolyte est composé d'acide hydrofluosilicique (H_2SiF_6) (90g/l) et de plomb dissout (70g/l). Le cycle de raffinage dure cinq jours. Après raffinage, les cathodes sont fondues pour être coulées en formes appropriées pour les clients.

2.2.6 Raffinerie d'argent et usine d'alliage du plomb

La boue recueillie sur les anodes corrodées est traitée dans une série de trois fournaies pour séparer les autres métaux lourds, de l'argent et de l'or. Chacune des fournaies a une atmosphère plus oxydante que la précédente et maintient une température plus élevée. La première étape, fournaise de fonte des boues, oxyde l'antimoine et l'arsenic, qui sont récupérés dans les gaz et envoyés à l'usine des produits du cuivre. Le métal noir (black metal) qui est produit par cette fournaise est ensuite transféré dans la fournaise d'oxydation (burn-down furnace). Cette étape enlève le reste de l'antimoine et de l'arsenic. Le métal provenant de cette fournaise est ensuite traité dans une fournaise rotative où de l'oxygène est injecté. Cette fournaise est appelée convertisseur rotatif à souffalge par le haut (top blown rotary converter ou CRSH). À haute température, cette fournaise produit une scorie de plomb, de bismuth et de cuivre, qui est récupérée pour en extraire le bismuth.

La phase métallique résultant du traitement par le CRSH contient majoritairement de l'argent, mais aussi un peu d'or. Ce métal est appelé métal doré (dore metal). Le métal est coulé en bâtonnets qui vont jouer le rôle d'anodes dans le procédé de raffinage électrolytique. Les anodes et les cathodes d'acier inoxydable sont plongées dans un électrolyte d'acide nitrique. Les cathodes d'acier inoxydable sont placées au fond de la

cuve d'électrolyse. L'argent précipite en flocons sur la cathode puis est récupéré et lavé avant d'être coulé en lingot pour être vendu. Le résidu des cathodes, appelé sable noir, est de l'or légèrement impur. Ce sable est récupéré, fondu et coulé en barre pour ensuite être envoyé à la Monnaies Canadienne pour terminer le raffinage.

Le bismuth recueilli à l'étape précédente est lui aussi traité pour en obtenir un produit de valeur sur le marché. La scorie provenant du TBRC est traitée dans une fournaise avec du coke. Le métal résultant est ensuite transféré dans une série de pots où il refroidit et où du zinc est ajouté pour enlever le reste des impuretés. Ensuite, du chlore gazeux est injecté pour former une scorie avec le plomb. Le résultat est du bismuth métallique.

Finalement, la dernière partie de cette usine est la section d'alliage du plomb. Les résidus d'autres sections du côté plomb sont traités dans ce procédé. Les scories sont alimentées dans une fournaise rotative courte (short rotary furnace ou SRF). Cette fournaise convertit la scorie en un alliage de plomb, antimoine et arsenic. Cet alliage est mélangé avec du plomb pur pour obtenir une composition conforme aux demandes des clients.

2.2.7 Usine des produits de cuivre

Trois produits résultent des opérations de l'usine des produits du cuivre. Il s'agit de cristaux de sulfate de cuivre, de l'arsenate de cuivre et de l'antimonate de sodium. Il s'agit d'une importante voie de sortie pour l'arsenic. La poussière d'antimoine et d'arsenic recueillie à la raffinerie d'argent est traitée dans un procédé de lixiviation sous pression avec de la soude caustique et de l'oxygène. Le produit résultant de ce procédé est l'antimonate de sodium qui est utilisé comme retardant à combustion. La solution d'arsenate provenant de la lixiviation est ensuite mélangée avec du sulfate de cuivre pour former de l'arsenate de cuivre. L'arsenate de cuivre est un ingrédient important pour la préservation du bois.

3 Méthode expérimentale

Une série d'expériences a été faite pour obtenir des données d'activité de l'oxyde d'étain dans une scorie semblable à celle retrouvée chez Teck Cominco. À la connaissance de l'auteur, aucune donnée n'est disponible dans la littérature à ce jour dans cette région. Deux techniques expérimentales furent testées et seulement une retenue. Les techniques expérimentales sont décrites dans le présent chapitre.

3.1 Fournaise à tube vertical

3.1.1 Description du montage expérimental

Le montage expérimental consiste en une fournaise à tube verticale (modèle 1625-30-1Z VTF SPLIT (C)) fabriquée par CM Furnaces inc.. Un tube d'alumine est maintenu dans la cavité de la fournaise et est scellé au sommet par un ensemble de pièces refroidies à l'eau permettant l'injection de gaz. Un tube d'acier inoxydable refroidi à l'eau est inséré par la partie inférieure du tube. Une pièce de graphite est vissée à l'extrémité du tube d'acier permettant de supporter le creuset à la température voulue sans subir de refroidissement dû à la circulation d'eau dans le tube d'acier. Un thermocouple de type R est glissé à l'intérieur du tube d'acier jusqu'à la cavité où le creuset est déposé, permettant ainsi un contact direct avec le creuset. Un assemblage de pièces refroidies à l'eau permet de sceller et de maintenir le tube à l'intérieur du tube d'alumine à la hauteur voulue. Deux trous dans la pièce de graphite permettent aux gaz de s'échapper par la partie inférieure du tube d'acier. La figure 3.1 présente une photo du montage.

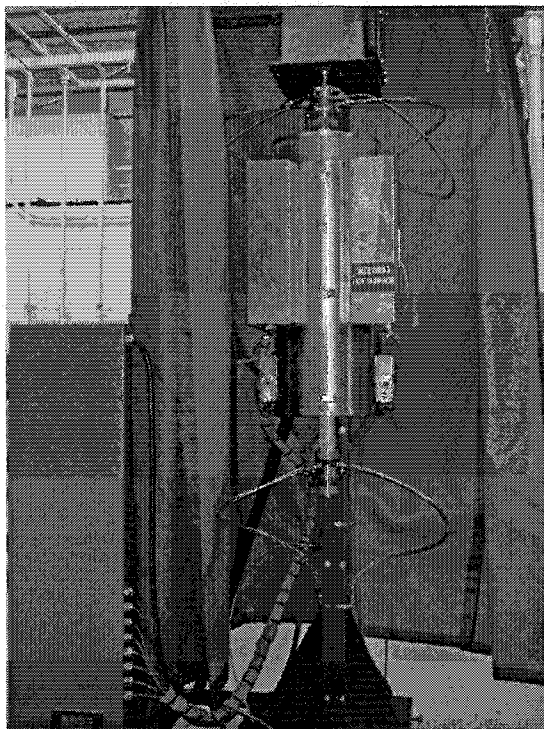


Figure 3.1: Fournaise à tube vertical.

3.1.2 Protocole expérimental

La première étape consiste à mélanger intimement les composantes de la scorie (SiO_2 , CaO , Fe_3O_4 , Fe , ZnO et SnO_2) dans les proportions appropriées dans un bécher de pyrex. Il est à noter que le Fe et le Fe_3O_4 sont mélangés en proportion nécessaire pour obtenir le ratio FeO . Le poids total du mélange est de 15g. Comme mentionné dans l'article de [67Har], l'équilibre pour l'étain s'atteint beaucoup plus vite par le côté riche en étain dans la scorie. Le mélange est ensuite transféré dans un creuset d'alumine (Coorstek Ceramics). Ensuite, 40g de plomb sous forme de granules est ajouté sur le dessus. Le creuset est fermé avec un couvercle d'alumine. Le plomb est placé sur le dessus pour favoriser la surface de contact entre ce dernier et la scorie. Le creuset et le couvercle sont liés par un ciment d'alumine (AL-CEM produit par Zircar Ceramic INC.). Un espace d'environ 3mm est laissé sans ciment pour permettre aux gaz de s'échapper tranquillement lors du chauffage et éviter qu'une trop grande pression ne s'accumule dans le creuset et le fasse exploser. Une douzaine d'heures est allouée au

ciment pour sécher à la température de la pièce ou 10 minutes à 80°C. Une fois le ciment séché, le creuset est pesé pour être en mesure de déterminer s'il y a eu volatilisation de certains éléments. Le creuset est ensuite introduit dans la fournaise qui est déjà à la température désirée. Le creuset est maintenu dans la section de la fournaise où le gradient de température est le plus faible. Le profil de température de la fournaise a été déterminé par une série de mesures à différentes températures et différentes hauteurs à l'intérieur de la fournaise.

Les creusets préparés, sont placés tour à tour dans la fournaise pour équilibration. Les premiers tests devaient permettre de déterminer le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre dans le creuset. Ce but devait être atteint en laissant des creusets de même composition pour différentes durées dans la fournaise à une température constante. Une fois le temps écoulé, le creuset est retiré de la fournaise et trempé dans une chaudière d'eau. Malheureusement, dû à l'augmentation rapide de la température lors de l'insertion du creuset dans la fournaise, le couvercle du creuset est séparé du creuset et laisse donc le plomb de se volatiliser et attaquer le thermocouple de platine. En plus de la détérioration du thermocouple, la volatilisation du plomb ne permet pas l'atteinte de l'équilibre. Ce fait est confirmée par la présence d'oxyde de plomb sur les parois internes du tube d'alumine et par la perte de poids du creuset durant l'expérimentation. Un autre problème survient lorsqu'il faut sortir le creuset de la fournaise pour le tremper. L'extrémité du support en acier et le bout de carbone étant très chaud, leur descente cause un choc thermique dans la partie inférieure du tube d'alumine qui est restée plus froide. Ce choc engendre des fractures dans le tube et compromet le caractère inerte de l'atmosphère en plus d'ajouter un élément de danger. Comme il est impossible de chauffer à une vitesse suffisante avec cette fournaise pour permettre d'insérer les creusets à basse température pour ensuite augmenter la température dans un temps raisonnable, le problème de volatilisation peut difficilement être réglé. De plus, la configuration de la fournaise ne permet pas la suspension du creuset par le haut. En effet un assemblage pour la manipulation des gaz au haut de la fournaise rend

impossible la suspension du creuset. Dû à tous ces problèmes la méthode expérimentale doit être modifiée. Aucun test, n'est réussi par cette méthode.

3.2 *Fournaise à chargement par-dessous*

Cette deuxième option est considérée après que les tests dans la fournaise verticale se soient avérés pratiquement impossible à réaliser.

3.2.1 *Description du montage expérimental*

Le montage expérimental comprend une fournaise à chargement par le dessous (modèle 1712 BL (C) produit par CM Furnace inc.), un système d'injection d'argon et un contrôleur de température. Les dimensions intérieures de la fournaise sont de 33cm de largeur, 29,2cm de hauteur et 30,5cm de profondeur (13''x11,5''x12''). Les éléments chauffants en MoSi_2 sont au nombre de six. Aucune protection supplémentaire n'est ajoutée aux éléments pour les protéger contre les vapeurs de plomb et aucun problème relatif n'est observé. La figure 3.2 présente un schéma du montage expérimental et la figure 3.3 une image du montage. L'injection d'argon est faite par le dessus de la fournaise à l'aide d'un tube d'alumine. La fournaise n'étant pas scellée la pression positive d'argon à l'intérieure de la fournaise réduit la pénétration d'oxygène. Deux thermocouples de type S recouverts d'une fine couche de ciment d'alumine (AL-CEM produit par Zircar Ceramic INC.), pour éviter l'attaque par le plomb gazeux, servent à mesurer la température dans la fournaise. L'erreur sur la température est estimé au maximum à 10°C . Ces derniers sont aussi connectés à un système de contrôle de la température qui permet de régler la vitesse de chauffage et la température de maintien. La vitesse de chauffage est réglée à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Des chaudières d'acier sont utilisées pour tremper les creusets dans l'eau.

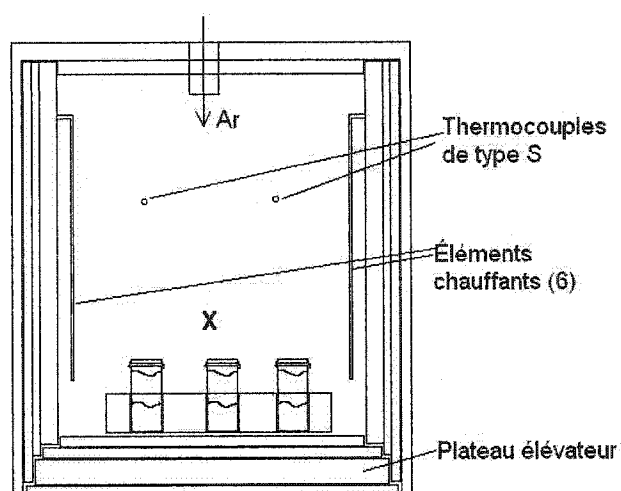


Figure 3.2 : Schéma du montage expérimental.



Figure 3.3: Fournaise à chargement par le dessous.

3.2.2 Protocole expérimental

La même technique de préparation des creusets est utilisée que dans le protocole précédent. Les oxydes sont de grade réactif alors que le plomb utilisé est sous forme de granule et est de grade égale ou supérieur à 99,99%. Une fois les creusets prêts, ils sont introduits dans la fournaise à température ambiante et un débit de 1,5 l/min d'argon est injecté dans la fournaise. Jusqu'à six creusets peuvent être introduits dans la fournaise en même temps. Une brique réfractaire percée de six trous sert de support au creuset pour éviter que ces derniers ne renversent. Des blocs réfractaires sont placés sur le couvercle des creusets pour éviter la séparation de ces derniers (voir figure 3.4). Dans ce cas le profil de température n'est pas mesuré mais des mesures de température au point indiqué par un X à la figure 3.2 sont prises, avec un thermocouple de type R, et s'accordent avec un écart d'environ 5°C avec les valeurs mesurées avec les deux thermocouples de la fournaise.

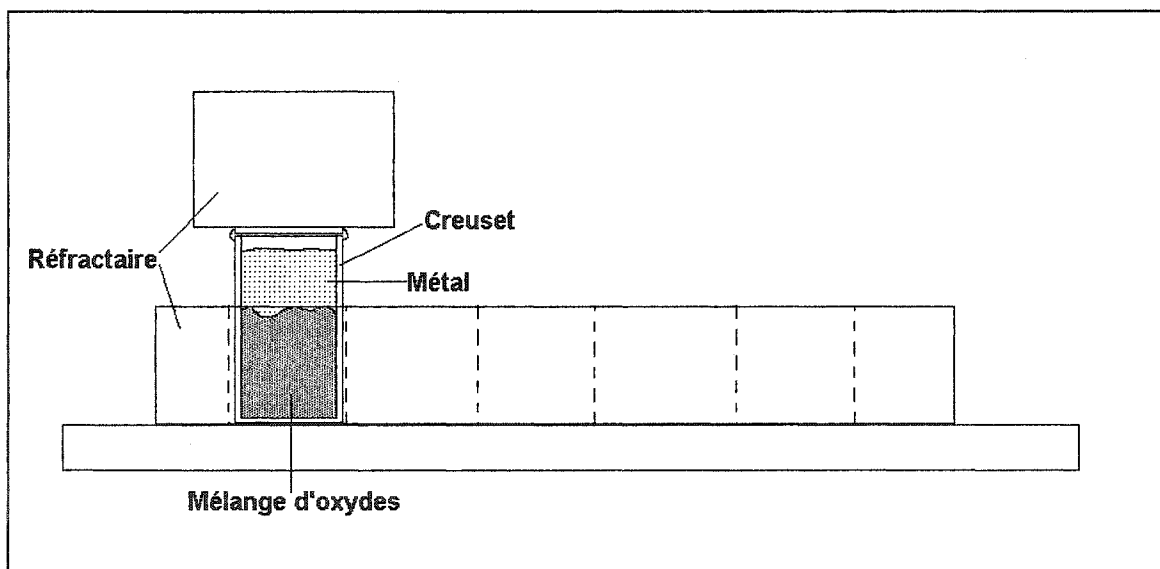


Figure 3.4 : Support à creuset en brique réfractaire.

À partir de ce point, le chauffage se fait à raison de 10°C/min jusqu'à atteindre la température désirée (1300°C). Cette température est maintenue 25 minutes à 1300°C pour permettre l'équilibration entre le métal et la scorie. Le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre est déterminé de la manière suivante. Des creusets contenant des scories

de même composition sont laissés pour des durées variables (une fois la température de 1225°C atteinte) dans la fournaise. Le délais complété le creuset est sortie de la fournaise puis trempé dans l'eau. Les phases de scorie et de plomb sont ensuite séparées minutieusement. La scorie est broyée dans un anneau et une rondelle en alumine pour 60 secondes. Le plomb quant à lui est nettoyé à l'aide d'une brosse. Les échantillons sont finalement envoyés au laboratoire d'analyses de l'usine de Trail de Teck Cominco. Les méthodes d'analyses sont décrites dans la section suivante (section 2.3). Les résultats pour les tests de détermination du temps d'équilibration sont présentés dans le tableau 3.1. Les analyses de Fer ne sont pas présentées, dû à une erreur d'échantillonnage, une contamination en Fe s'est produite.

Tableau 3.1: Résultats des tests de détermination du temps d'équilibration. (% massique)

Temps	Scorie							Métal (Pb)	
	SiO ₂	CaO	Fe	Zn	Sn	Al ₂ O ₃	Pb	Zn	Sn
Min	%	%	%	%	%	%	%	%	%
60	25.5	14.8	26.4	9.4	0.4	2.6	8.2	<0.01	0.13
120	25.5	14.8	25.1	8	0.48	3.8	10.8	0.01	0.08
120	25	14.2	24.6	8.6	0.52	3	15.8	<0.01	0.04
180	21.2	12.4	22.5	7.2	0.54	3.1	20.4	<0.01	0.02
180	27	15.7	28	10.2	0.3	4.8	3.3	0.03	0.19
240	21.5	12.5	20.5	6.7	0.53	3.7	26.3	0.02	0.03
240	25	14	24	7.2	0.5	3.8	17.4	< 0.01	0.05
300	22.4	13.4	21.8	6.1	0.48	4.1	19.9	0.01	0.03
300	23.8	13.1	22.9	6.5	0.51	4	19.1	< 0.01	0.03
360	18.8	10.8	19.2	5.8	0.52	3.6	27.6	0.01	0.01
360	22.4	12.4	20.6	5.6	0.46	4.1	27.2	< 0.01	0.02
420	18	9.4	15.5	5.2	0.4	4.5	40	< 0.01	<0.01
480	19.1	10.2	17.3	6	0.45	4.4	35.2	< 0.01	0.01

En consultant ces données on constate que l'équilibre scorie-métal-gaz n'est jamais atteint parce que la quantité de PbO dans la scorie ne cesse d'augmenter dû à un apport continue d'oxygène provenant des fuites dans la fournaise. Par contre on remarque qu'après une heure la teneur en étain dans le plomb est à son maximum et descend par la suite dû à une réoxydation de l'étain causé par l'apport continue d'oxygène dans le système. Ceci indique que l'équilibre est déjà atteint entre le métal et la scorie. C'est-à-dire que l'équilibre $\text{Pb} + \text{SnO} = \text{PbO} + \text{Sn}$ est atteint. À cause de l'oxydation du Pb, l'activité du PbO, a_{PbO} , monte continuellement. L'activité du Pb reste presque constante ($a_{\text{Pb}} \approx 1$). Donc, le rapport $a_{\text{SnO}}/a_{\text{Sn}}$, et par conséquent le rapport $X_{\text{SnO}}/X_{\text{Sn}}$, monte constamment. Comme la barrière d'argon n'est pas très efficace, le plomb continue de s'oxyder tout au long de l'expérience pour atteindre des valeurs très élevées. La figure 3.5 illustre bien ce phénomène. Le temps de chauffage relativement long peut expliquer l'atteinte de l'équilibre si rapidement. De plus, [67Har] a déterminé que l'équilibre était atteint en moins de 30 minutes s'il était approché par une scorie riche en SnO. Pour minimiser l'oxydation du plomb le temps de résidence à haute température doit être minimisé. Comme le temps de chauffage ne peut être minimisé pour ne pas causer une séparation du creuset d'avec son couvercle et par conséquent une volatilisation excessive du plomb, le temps de résidence doit être réduit par le temps de maintien à la température cible. Le temps de maintien à la température cible est donc fixé à 25 minutes pour les tests à 1300°C. Ces résultats montrent aussi que la dissolution d'alumine dans la scorie est maintenue à un niveau acceptable pour que les tests restent représentatifs de la composition de la scorie de Teck Cominco.

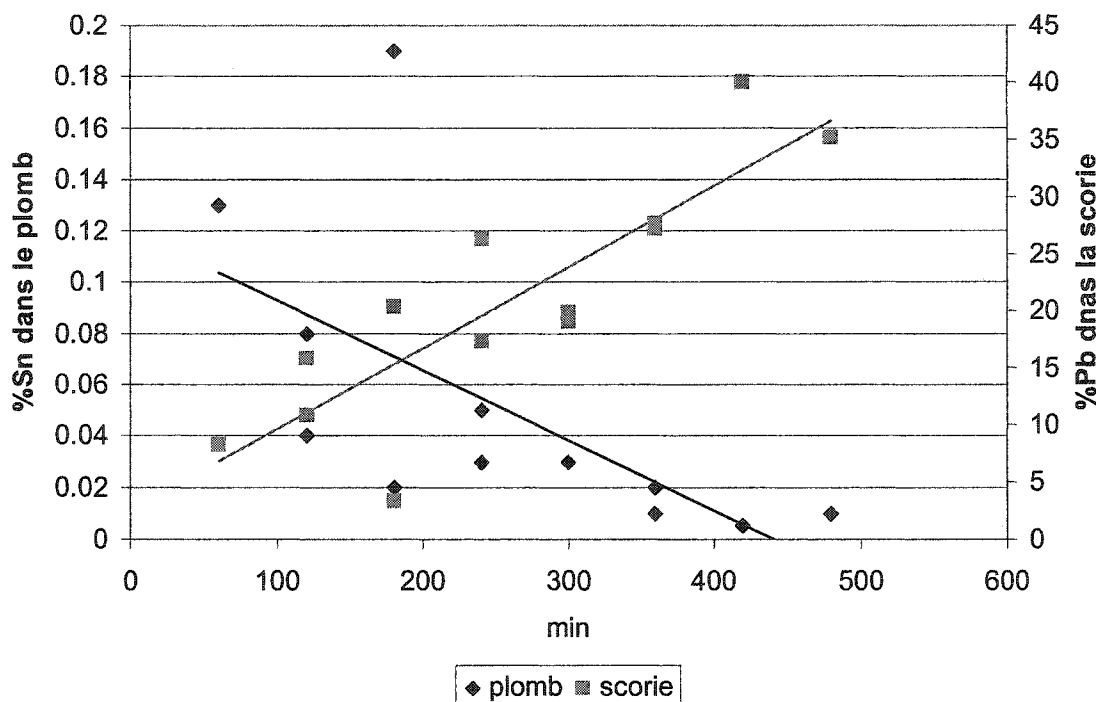


Figure 3.5: Variation de l'étain dans la phase de plomb et du plomb dans la scorie en fonction du temps d'équilibration.

3.3 Méthode d'analyse de la scorie et du plomb

Les analyses des échantillons scorie et de plomb sont faites au laboratoire d'analyses de l'usine de Trail de Teck Cominco. Les techniques utilisées pour la scorie et le plomb sont décrites dans les sections suivantes.

3.3.1 Analyse de la scorie

Dans le cas de la scorie une méthode par fusion est utilisé soit ICP-AES. Tout d'abord, 0,25 g de l'échantillon broyé est prélevé et fondu dans un creuset de zirconium avec du peroxyde de sodium et de l'hydroxyde de sodium. Le mélange est ensuite dissout dans de l'acide hydrochloridrique pour remplir une flasque volumétrique de 250 ml. Cette solution est par la suite diluée d'un facteur 10 pour être analysée par Inductively Couple Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). Bien entendu des échantillons de calibration de compositions semblables à l'échantillon à analyser sont utilisés pour

s'assurer d'une bonne analyse. Comme les échantillons analysés sont très semblables à des échantillons d'usine régulièrement analysés, les techniques sont bien maîtrisées pour la majorité des éléments. L'erreur d'analyse de cette méthode est la plus grande valeur entre $\pm 5\%$ relatif ou de 0.1% absolu. L'analyse de la teneur en étain n'étant une activité de routine, l'erreur sur cet élément est considérée comme un peu plus élevée.

3.3.2 Analyse du plomb

Le plomb est analysé pour les éléments mineurs par la méthodes des éléments traces par ICP-AES. Dans cette méthode, 1 g de métal est dissout dans de l'acide nitrique. La solution est ensuite complétée pour obtenir 50 ml. L'échantillon est ensuite analysé par ICP-AES. L'erreur d'analyse de cette méthode est la plus grande valeur entre $\pm 5\%$ relatif ou de 0.0005% absolu selon le laboratoire d'analyse. Étant donnée la proximité des teneurs de la limite de détection, les résultats sont soupçonnés d'avoir une bien plus grande incertitude.

3.4 Résultats de l'expérimentation

Le tableau 3.2 présente les résultats des expériences. Durant l'analyse du test à la composition 4 à 1300°C les échantillons ont été perdus, il n'y a donc pas d'analyse disponible.

Tableau 3.2: Résultats des expériences à 1300°C. (% massique)

	Scorie							Métal (Pb)	
	SiO ₂	CaO	Fe	Zn	Sn	Pb	Al ₂ O ₃	Zn	Sn
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	23,9	15,5	29,0	2,8	0,22	8,6	4,1	0,003	0,029
2	28,3	18,6	25,3	3,1	0,25	7,7	3,2	0,003	0,019
3	25,5	12,9	30,7	3,1	0,24	10,9	3,3	0,004	0,026
4	-	-	-	-	-	-	-	<0,01	0,05
5	27,9	15,8	28,4	0	0,09	9,1	3,9	0	0,007
6	29,1	16,4	29,5	0	0,18	9,0	4,6	0	0,06
7	29,9	16,8	30,2	0	0,46	8,1	3,8	0	0,10
8	28,1	11,2	28,9	3,4	0,09	8,2	2,6	<0,01	<0,01
9	27,6	15,6	28,2	3,0	0,21	8,8	3,9	0,005	0,035
10	26,3	14,9	27	2,9	0,43	12,4	3,7	0,002	0,043
11	23,4	11,2	23,5	8,3	0,08	10,8	3,4	<0,01	0,01
12	22,9	12,6	22,9	8,1	0,22	10,0	3,4	<0,01	0,03
13	26,2	14,9	26,8	9,4	0,37	5,9	3,0	0,028	0,112

4 Optimisation

4.1 *Programme développé pour l'optimisation*

Ce programme a été développé dans le cadre de cette maîtrise pour faciliter et accélérer les calculs lors d'optimisations. Il permet la modification des paramètres d'interaction dans les bases de données selon des valeurs choisies, le calcul de différents équilibres, la comparaison de ces résultats avec les données de la littérature ainsi que le calcul d'un critère des moindres carrés servant à l'optimisation. Un schéma du programme est présenté à la figure 4.1.

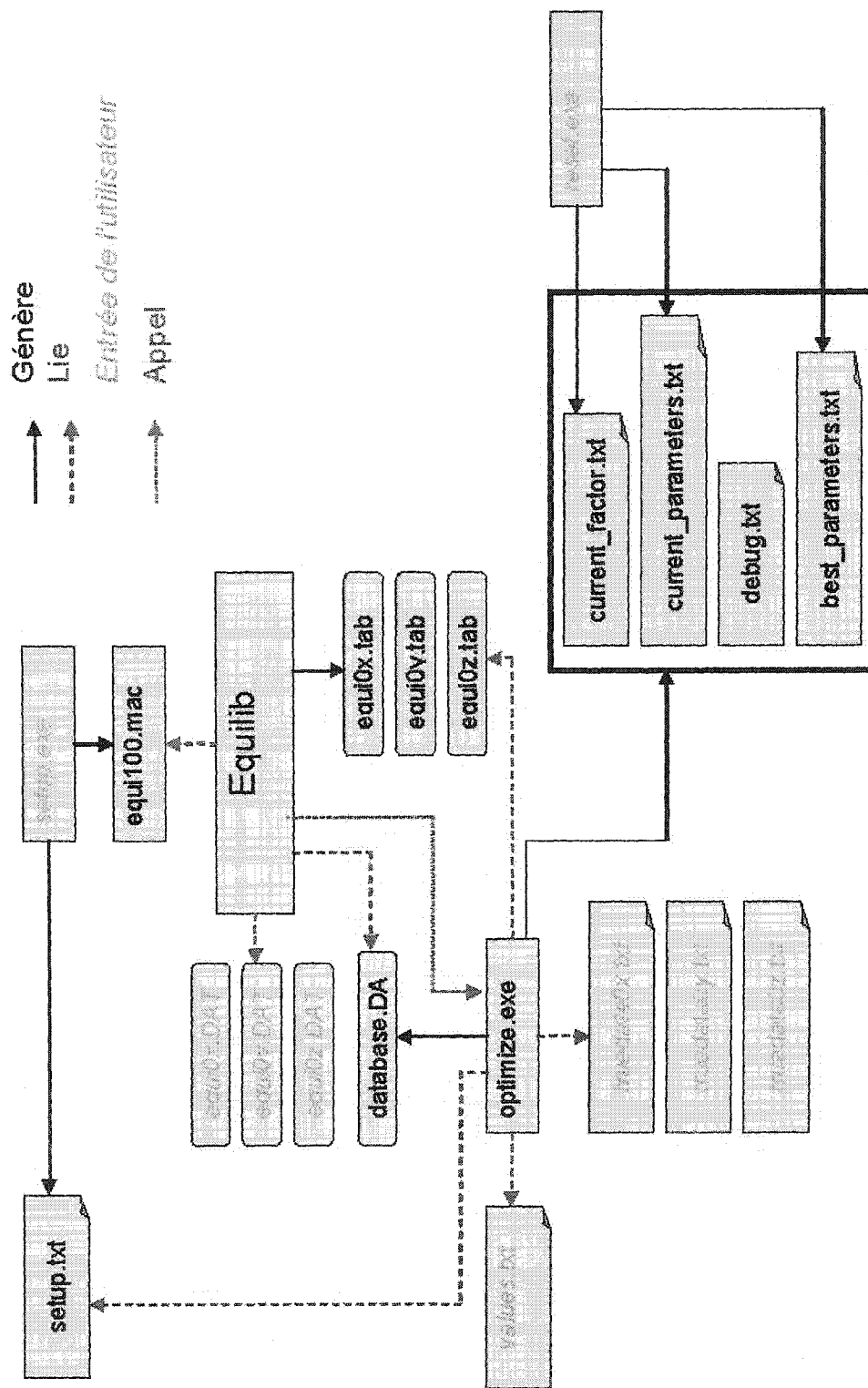


Figure 4.1: Schéma du programme d'optimisation.

Tous les types de données (enthalpie de mélange, liquidus, eutectique, solidus, activité,...) peuvent être optimisés en même temps peu importe leurs unités. Une erreur différente peut aussi être fixée sur chacun des points.

Le programme est divisé en plusieurs sous programmes qui sont décrits dans les prochains paragraphes.

Tout d'abord, il y a les fichiers qui doivent être créés par l'utilisateur. Les fichiers `equix.DAT` sont créés par `Equilib` et il s'agit de la configuration de programme `Equilib` pour le calcul que l'on veut faire. Tous les types de calcul peuvent être faits, liquidus, distribution, activité, Le fichier de résultat est aussi configuré lors de cette étape. `Equilib` est un des modules de `FactSage` [02Bal] qui permet d'effectuer des calculs d'équilibre entre plusieurs phases en utilisant une routine de minimisation de l'énergie de Gibbs.

Le fichier `values.txt` contient les paramètres de la base de données qui varient et leur emplacement dans cette dernière. Le nom de la base de données est aussi inclus dans ce fichier. L'emplacement du paramètre consiste en la ligne de ce dernier et la colonne du premier chiffre. Les valeurs que le paramètre doit prendre sont inscrites en trois chiffres soit la valeur minimale, la valeur maximale et l'incrément. Jusqu'à 15 paramètres peuvent être modifiés en même temps. La figure 4.2 montre un exemple de fichier `values.txt`.

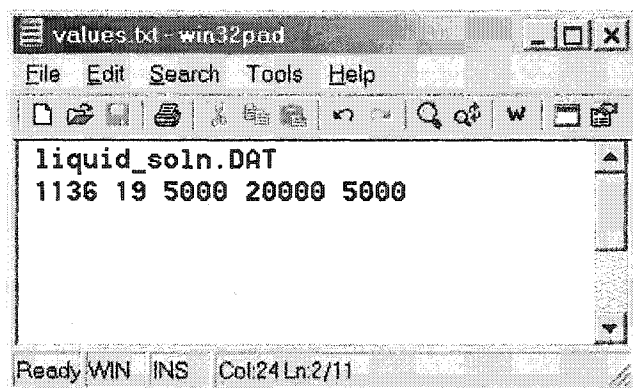


Figure 4.2: Fichier values.txt.

Les fichiers truedatax.txt contiennent les valeurs trouvées dans la littérature que l'on veut comparer avec les calculs préparés dans les fichiers equix.DAT. Dans ces fichiers chaque colonne correspond à une série de données suivie dans la colonne adjacente de l'erreur sur chacune des données. Chaque colonne doit avoir un titre pour qu'elles puissent être comparées avec les valeurs calculées.

Une fois les fichiers de préparation complétés, le programme setup.exe demande les informations nécessaires pour générer le fichier setup.txt. Ce dernier comprend l'information nécessaire pour spécifier quels calculs doivent être fait par Equilib ainsi que les colonnes qui doivent être comparées entre elles (les valeur de la littérature : truedatax.txt et les résultats des calculs : equix.tab). La figure 4.3 montre un exemple de fichier setup.txt. Le programme setup.exe génère aussi un fichier macro (voir figure 4.4) qui est lu par equilib et lui indique quels calculs doivent être fait et sous quels noms les enregistrer.



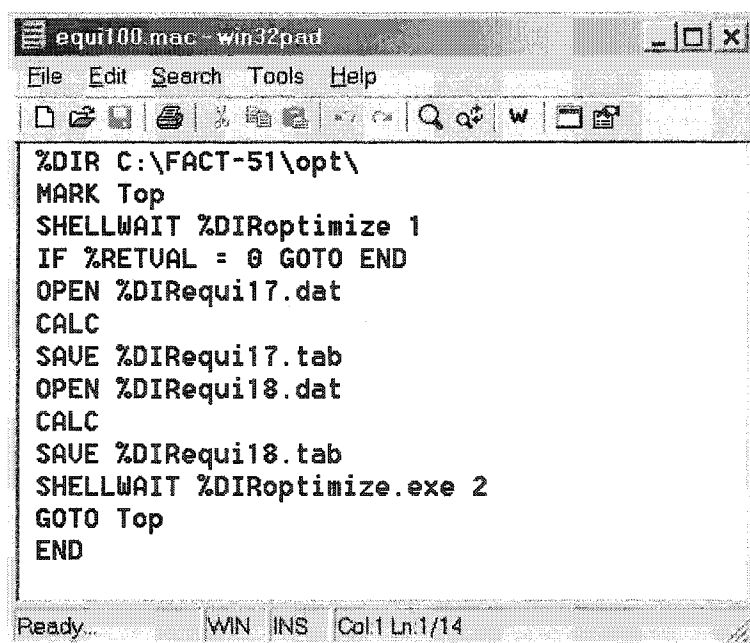
```

17 tempFEOricheSiO217.txt T(C) t
18 tempFEOricheSn018.txt T(C) t

```

Figure 4.3: Fichier setup.txt. Les calculs equi17.DAT et equi18.DAT doivent être fait.

La colonne « t » du fichier tempFEOricheSiO217.txt doit être comparé avec la colonne « T(C) » du fichier equi17.tab. Même comparaison pour le calcul equi18.DAT.



```

%DIR C:\FACT-51\opt\
MARK Top
SHELLWAIT %DIROptimize 1
IF %RETVAL = 0 GOTO END
OPEN %DIRequi17.dat
CALC
SAVE %DIRequi17.tab
OPEN %DIRequi18.dat
CALC
SAVE %DIRequi18.tab
SHELLWAIT %DIROptimize.exe 2
GOTO Top
END

```

Figure 4.4: Fichier equi100.mac. Fichier qui identifie les calculs qui doivent être fait par equilib et qui appelle le programme optimize.exe.

Le programme optimize.exe est séparé en deux parties. La première partie, optimize1.exe change les valeurs de paramètres dans la base de données. Tout d'abord il lit le fichier values.txt et en utilisant une fonction récurrente il crée une liste de combinaisons possibles de paramètres. Les combinaisons sont ensuite remplacées tour à tour dans la base de données. Chaque fois qu'un nouveau paramètre est ajouté dans la base de données le programme optimize1.exe augmente de un l'index contenu dans le fichier current_parameters.txt.

La seconde partie, optimize2.exe, calcul un nouveau facteur et le compare au facteur préalablement enregistré dans le fichier current_factor.txt. Le facteur est un critère des moindres carrés $\left(\frac{a-a'}{e}\right)^2$ où a est la valeur de la littérature, a' est la valeur calculée et e

l'erreur absolu sur la valeur calculée. Comme mentionné plus haut, si le facteur calculé est inférieur à celui enregistré dans le fichier current_factor.txt, ce dernier est remplacé. Tous les facteurs sont inscrits dans le fichier best_parameters.txt pour pouvoir être consultés par la suite.

Les avantages de l'utilisation de ce programme sont :

- Grande stabilité des calculs.
- Utilisation de la puissance de calcul durant les heures où les ordinateurs ne sont pas utilisés.
- Peut être utilisé pour une première approximation ou pour le polissage du modèle.
- Toutes les sortes de calculs et d'unités peuvent être utilisés indépendamment.

Ce programme a été utilisé dans le cadre de ce projet pour l'optimisation de la scorie et les résultats obtenus sont plus que satisfaisants.

4.2 Solutions d'alliage liquide

Les solutions d'alliage liquide sont utilisées lors de la mise à l'équilibre de la scorie avec une solution métallique liquide, soit un alliage de Pb-Sn-Fe-Zn ou Fe-Sn. L'optimisation de ces solutions est très importante puisqu'elle influence la distribution entre les deux phases et par conséquent l'optimisation de la phase de scorie.

4.2.1 Paramètres tirés d'optimisation précédentes

Les paramètres de la solution de Pb-Sn-Fe-Zn sont tous tirés de la thèse de [93Des] à l'exception des paramètres d'interaction entre le Pb et le Zn. Ces derniers paramètres sont optimisés dans le cadre de ce travail. Les paramètres tirés de [93Des] sont présentés sous forme de paramètres d'interactions diluées et polynomiaux au tableau 4.1. Les diagrammes de phases Pb-Fe et Pb-Sn sont présentés aux figures 4.5 et 4.6. Ces diagrammes sont calculés à partir des paramètres de [93Des].

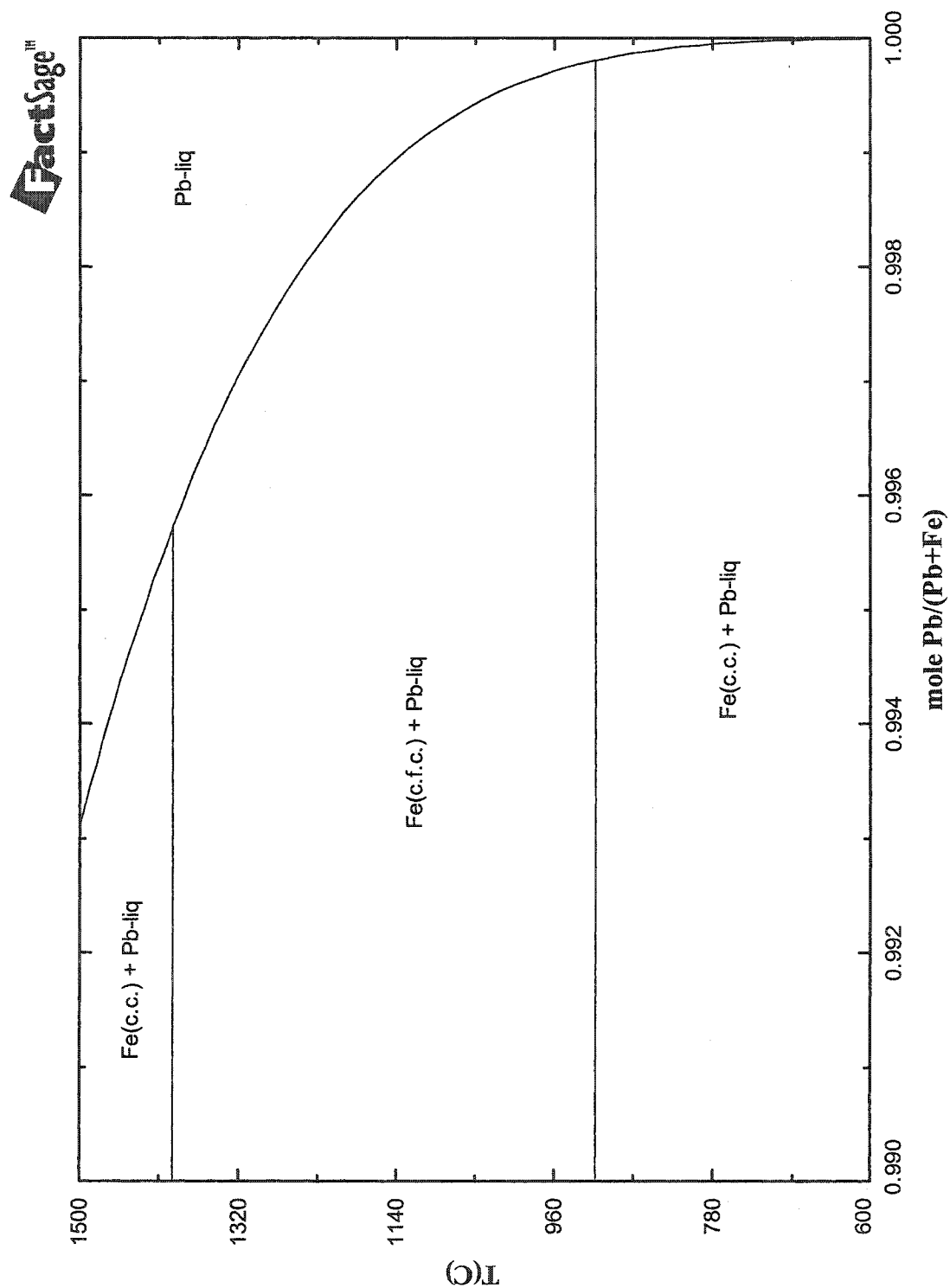


Figure 4.5 : Diagramme Fe-Pb calculé.

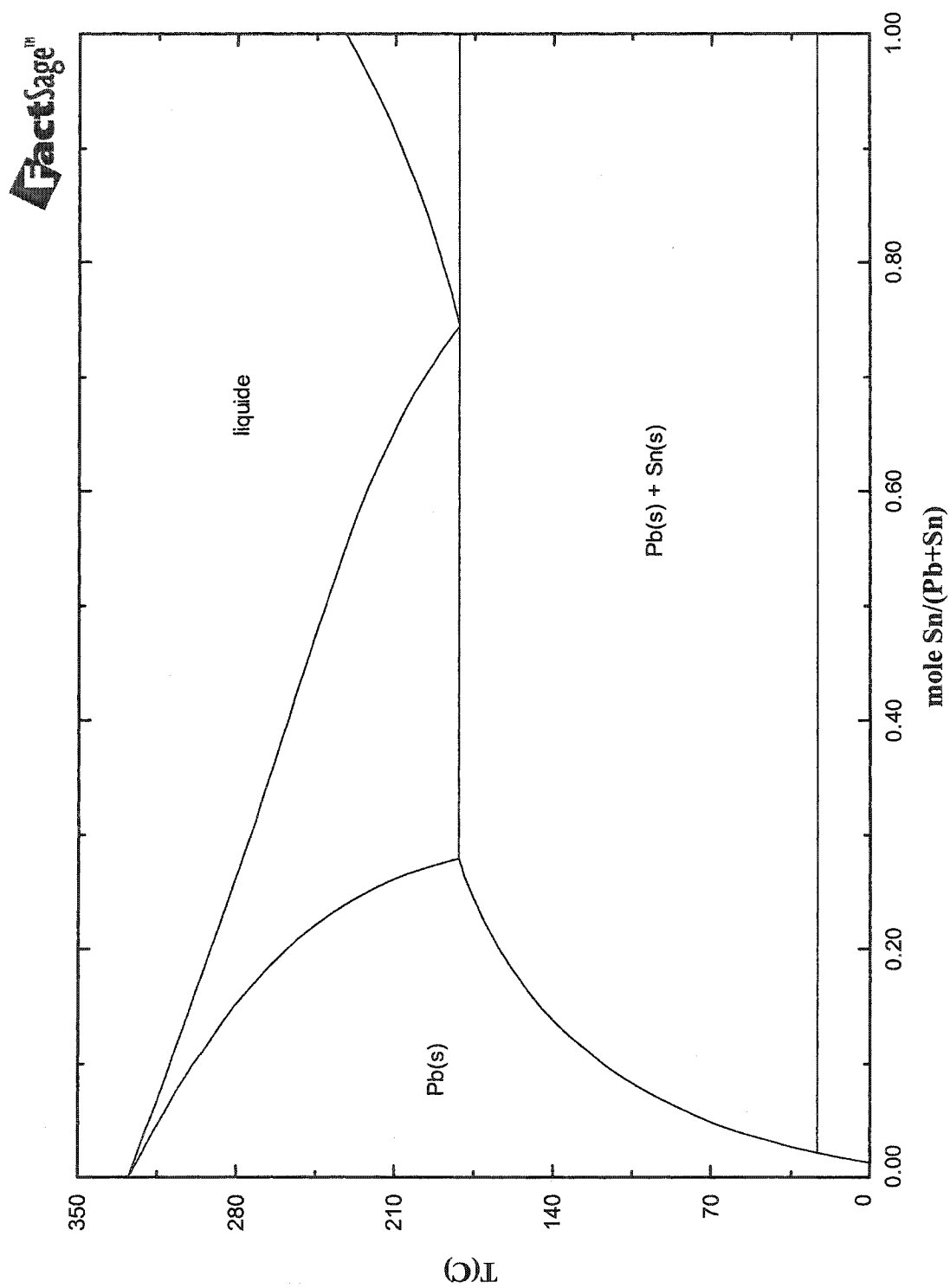


Figure 4.6 : Diagramme Pb-Sn calculé

Les paramètres de la solution Sn-Fe sont, pour leur part, tirés de l'évaluation et de l'optimisation réalisées par [96Har]. Ces données sont les même que celles utilisées dans la base de données SGTE. Le diagramme Sn-Fe calculé est présenté à la figure 4.7. Ces paramètres sont aussi présentés au tableau 4.1. Ce dernier a basé son optimisation sur les expériences de [72Wag], [78Pet], [80Mar], [81Yam1], [85Luc], [68Koz], [77Fed], [87Nun], [69Yaz], [70Shi], [72Ere], [81Ari], [66Wri], [67Dav], [68Shi], [73Pre], [74Nag], [74Tre], [81Yam2], [91Ima], [67Hil] et [72Spe]. La précision estimée est d'environ 5% sur les activités.

Tableau 4.1: Paramètres des solutions liquides métalliques.

Système	Paramètre d'interaction dilué (joules/mole)	Paramètre polynomial (joules/mole)
Pb-Fe	$\ln\gamma_{\text{Fe}}^0 = -1,1775 + 11048/T$ $\epsilon_{\text{FeFe}} = 2,3551 - 22095/T$	$X_{\text{Pb}} X_{\text{Fe}}^*(91857,49 - 9,79T)$
Pb-Sn	$\ln\gamma_{\text{Sn}}^0 = 0,2931 + 592/T$ $\epsilon_{\text{SnSn}} = -0,5862 - 1185/T$	$X_{\text{Pb}} X_{\text{Sn}}^*(4922,125 + 2,447T)$
Sn-Fe	-	$X_{\text{Fe}} X_{\text{Sn}}^*(29813 - 4,243T)$ $X_{\text{Fe}}^2 X_{\text{Sn}}^*(-6600)$ $X_{\text{Fe}}^3 X_{\text{Sn}}^*(-67356)$ $X_{\text{Fe}}^4 X_{\text{Sn}}^*(-27792)$

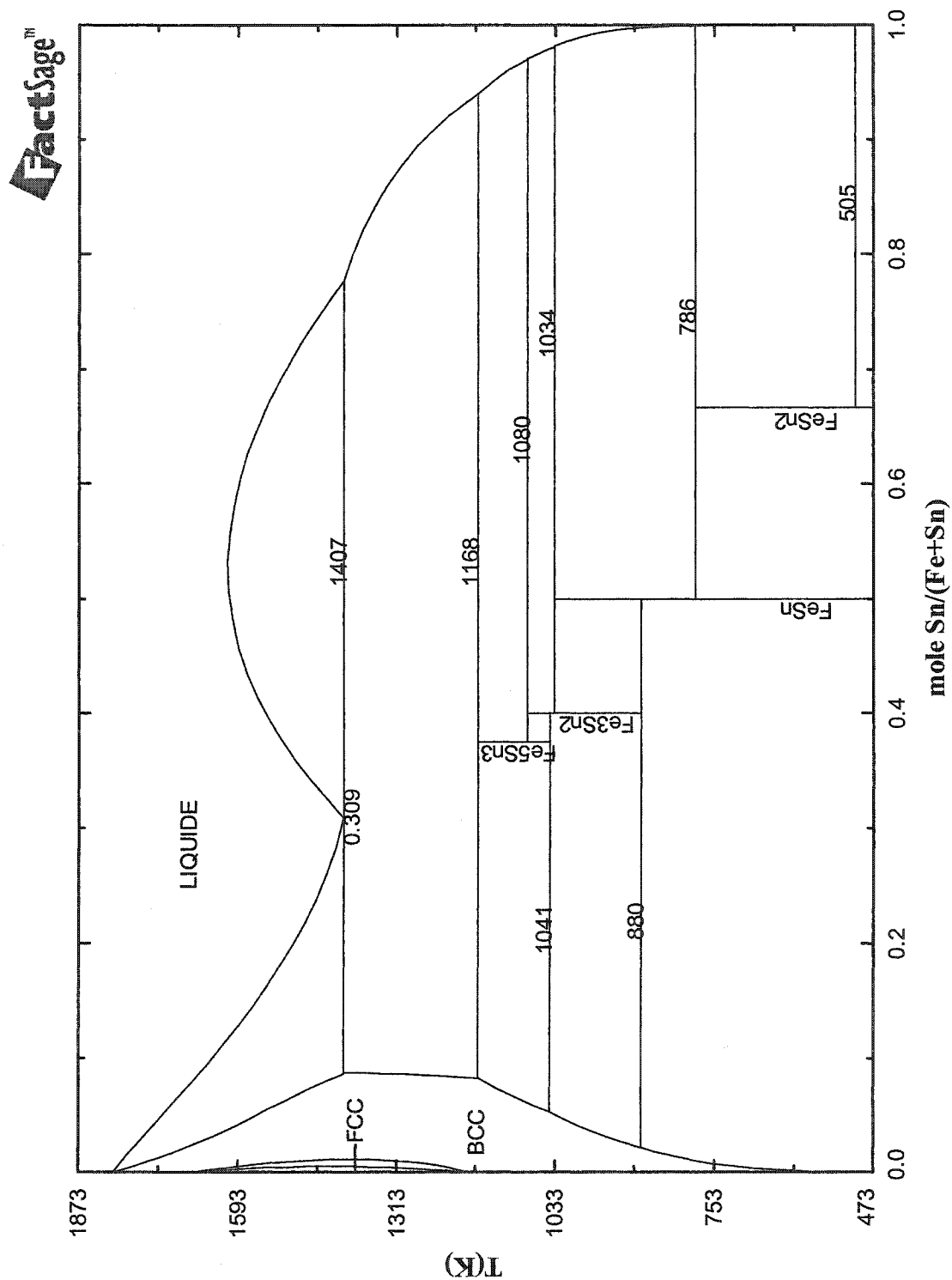


Figure 4.7: Diagramme Fe-Sn calculé [96Har].

4.2.2 Modifications du système Zn-Pb

Les interactions Pb-Zn n'étant pas tout à fait satisfaisantes à haute température, elles ont été réoptimisées. Les nouveaux paramètres sont présentés dans le tableau 4.2. Il est à noter que le même nombre de paramètre est conservé et que les données à basse température sont toujours très bien reproduites. Les figures 4.8, 4.9 et 4.10 présentent respectivement le diagramme de phase, l'énergie libre en excès du Zn dans la solution ainsi que l'enthalpie de mélange comparé avec les données de la littérature. Ce système ayant fait l'objet de plusieurs études, plusieurs données sont disponibles. Les données utilisées par [94Mos] sont aussi considérées dans la présente optimisation. La figure 4.11 montre le diagramme de l'entropie de mélange de la solution Pb-Zn. Les valeurs obtenues à 1300°C ainsi que la forme de la courbe sont comparées aux valeurs obtenues par [93Des].

Tableau 4.2: Paramètres de la solution de liquide métallique de plomb.

Système	Paramètre polynomial (joules/mole)
Pb-Zn	$X_{\text{Pb}} X_{\text{Zn}}^*(51038 - 25,319T)$
	$X_{\text{Pb}}^2 X_{\text{Zn}}^*(-43606,4 + 24,435T)$
	$X_{\text{Pb}}^3 X_{\text{Zn}}^*(12114,4)$

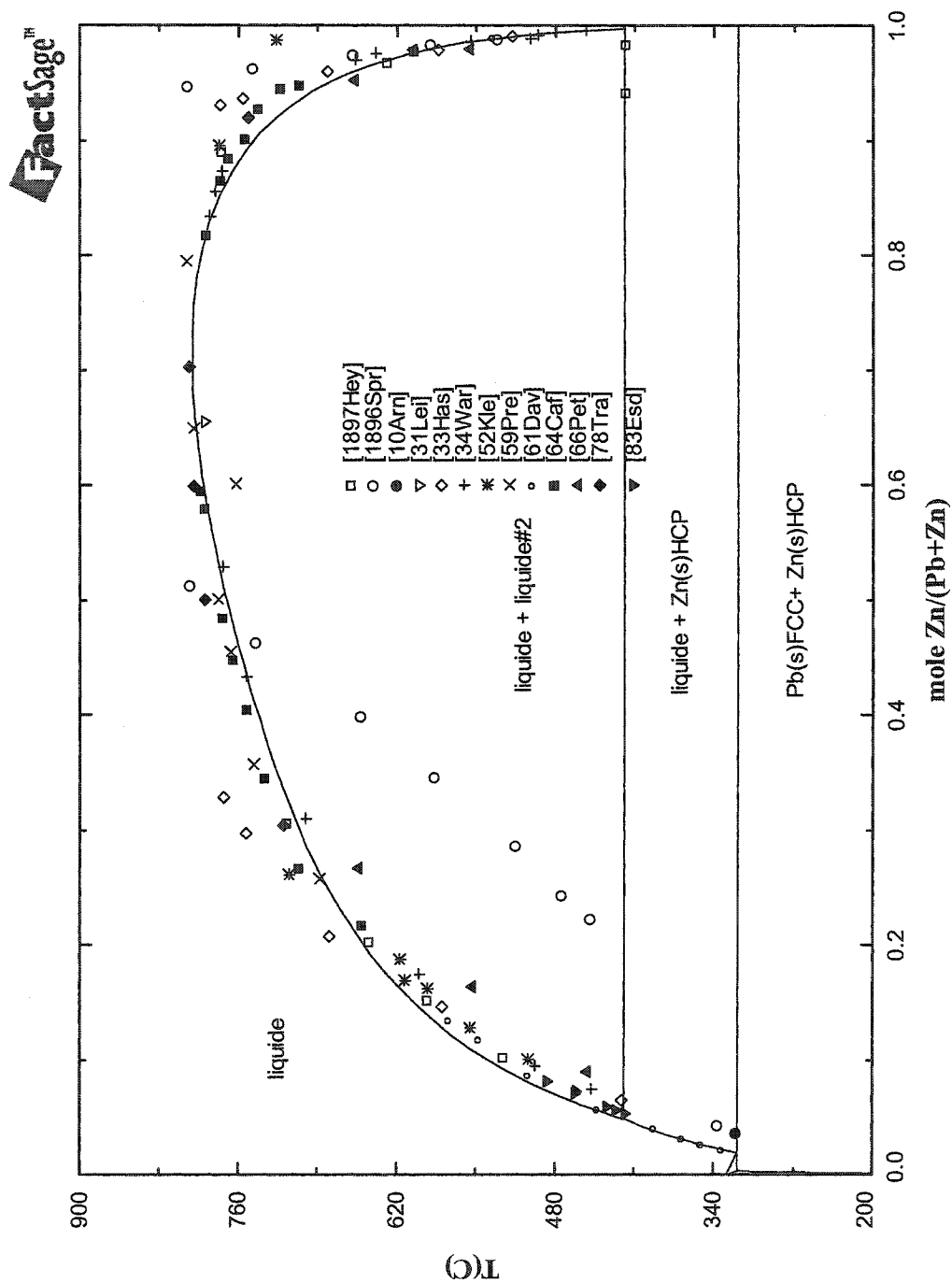


Figure 4.8 : Diagramme de Phase Pb-Zn optimisée dans le présent travail.

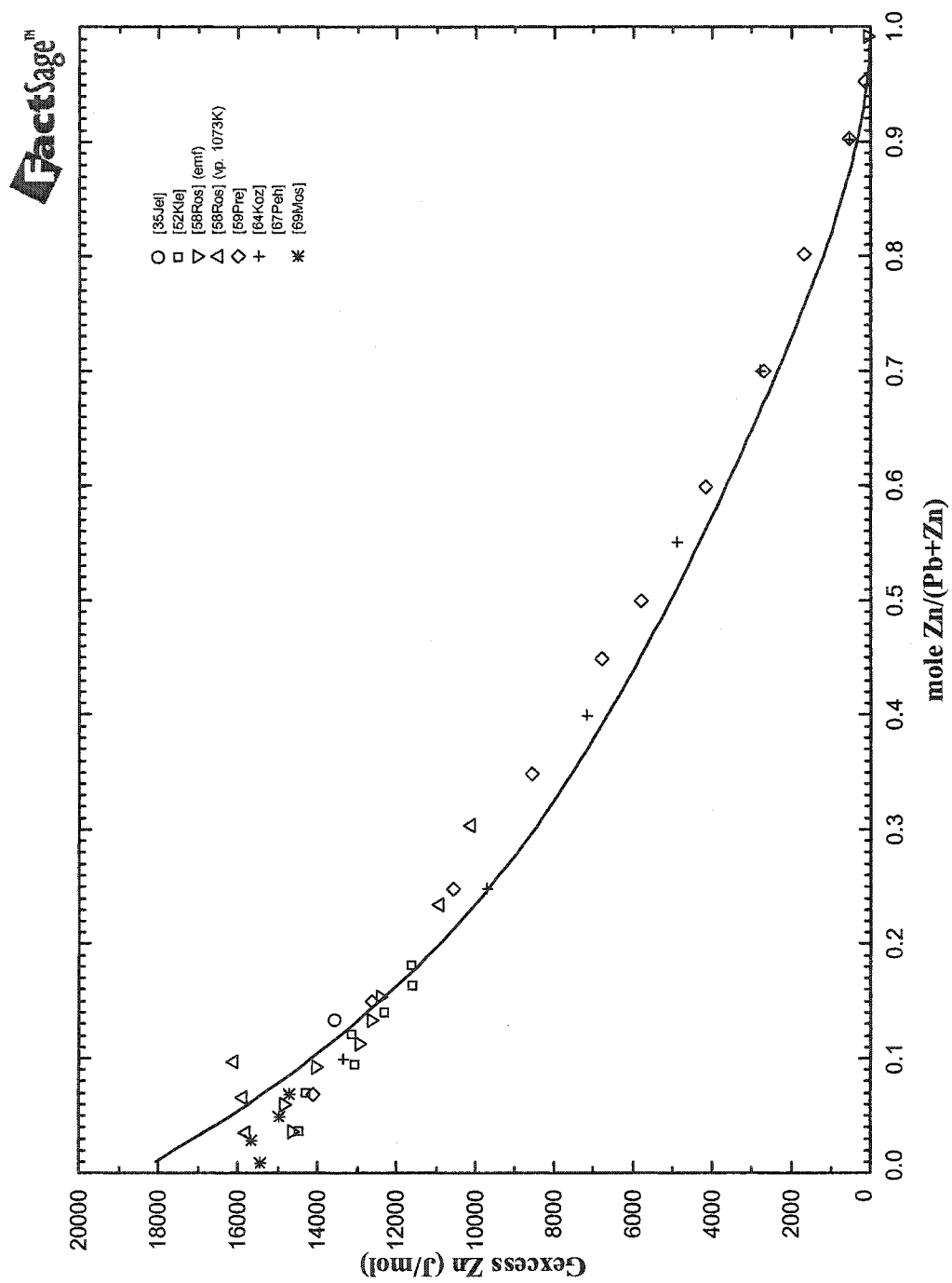


Figure 4.9 : Énergie libre en excès de Zn dans la solution liquide à 1100K optimisée dans le présent travail.

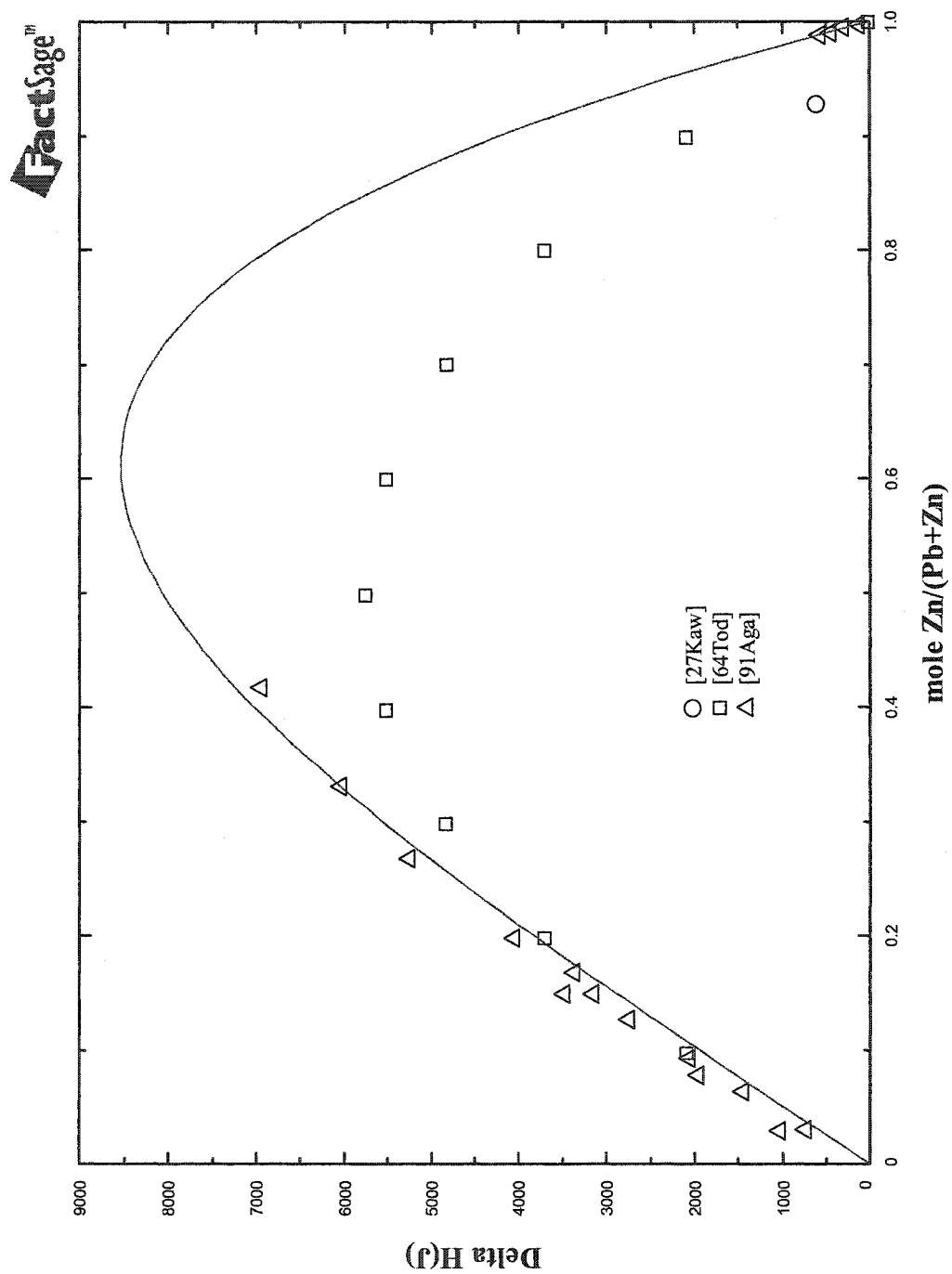


Figure 4.10: Enthalpie de mélange de la solution Pb-Zn à 850°C optimisée dans le présent travail.

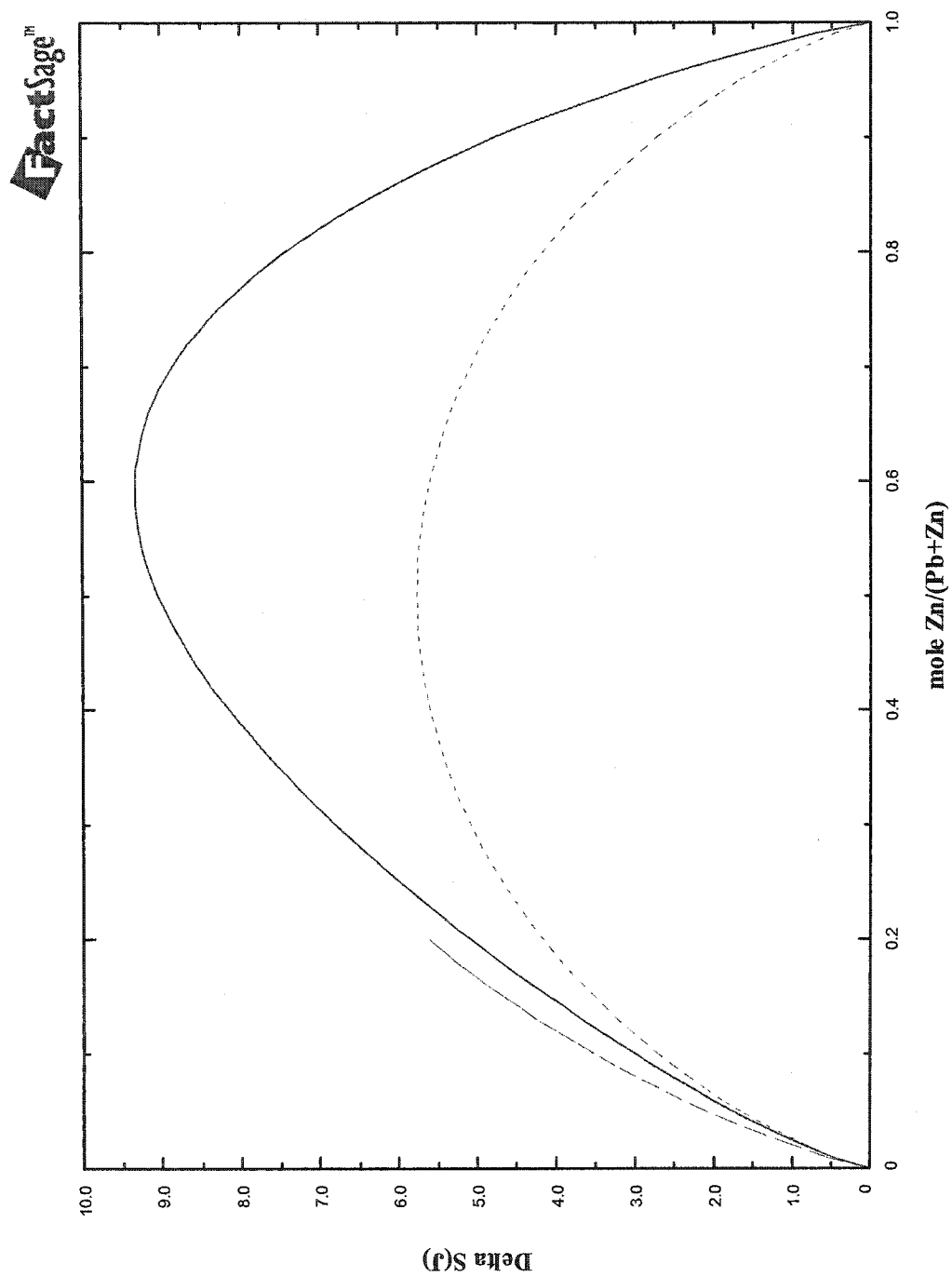


Figure 4.11 : Entropie de mélange de la solution Pb-Zn à 1300°C. Ligne pleine optimisée dans le présent travail; ligne coupée [93Des]; ligne pointillée l'entropie de mélange idéal.

4.3 *Solution de scorie*

4.3.1 *Paramètres tirés d'optimisations précédentes*

L'optimisation du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-PbO}$ est le fruit de plusieurs années d'effort de la part de plusieurs chercheurs. La solution de scorie disponible dans la base de données FACT est très complète et fiable en ce qui a trait à ce système. Les paramètres tirés des nombreuses optimisations précédentes et repris dans ce travail sont présentés dans le tableau 4.3 accompagnés de leurs références.

Tableau 4.3: Provenance des paramètres optimisés précédemment.

Systèmes	Références
PbO-SiO ₂	[FACT], [03Jak]
PbO-CaO	[FACT], [03Jak]
ZnO-FeO	[FACT], [03Jak]
FeO-FeO _{1/2}	[01Deg]
PbO-ZnO	[FACT], [03Jak]
ZnO-SiO ₂	[FACT], [03Jak]
CaO-Al ₂ O ₃	[93Eri]
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	[93Eri]
CaO-SiO ₂	[94Eri]
FeO- Al ₂ O ₃	[93Eri2]
PbO-ZnO- SiO ₂	[FACT], [03Jak]
PbO-CaO-SiO ₂	[FACT], [03Jak]
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	[93Eri]
FeO-SiO ₂	[FACT]
FeO-CaO	[FACT]
FeO-CaO-SiO ₂	[FACT]
FeO _{1/2} -SiO ₂	[FACT]
FeO _{1/2} -CaO	[FACT]
FeO _{1/2} -CaO-SiO ₂	[FACT], [03Jak]
PbO-FeO _{1/2}	[FACT], [03Jak]

4.3.2 Système SnO-SiO₂

Le système binaire SnO-SiO₂ est un des plus important dans le présent travail et dans plusieurs procédés où l'on retrouve une scorie contenant du SnO, c'est le système où le plus grand nombre de données expérimentales sont disponibles. L'importance de ce

système est attribuable à la présence en grande quantité de la silice dans la scorie qui nous intéresse. Le SnO_2 est présent en très faible quantité dans le système Sn-Si-O aux pressions partielles d'oxygène qui nous intéresse selon [72Car]. Les données recueillies par ce dernier sont présentées au tableau 4.4. La modélisation du SnO_2 est donc négligée dans ce travail.

Tableau 4.4: Présence de SnO_2 dans le système Sn-Si-O selon [72Car].

X_{SnO}	X_{SiO_2}	X_{SnO_2}
0.4	0.598	0.0020
0.5	0.4963	0.0037
0.9	0.3945	0.0055
>0.96	0	~0.04

4.3.2.1 Diagrammes de phases

[33Key], [59Slo], [97Koi2] et [00Pap] ont présenté des diagrammes de phases du système SnO-SiO₂. Tous utilisent des méthodes légèrement différentes et obtiennent des résultats aussi légèrement différents.

[33Key] détermine les points du liquidus et du solidus par observation des points d'inflexions dans les courbes de chauffage et de refroidissement du mélange. Ce dernier est préparé en fondant les proportions appropriées de SnC_2O_4 et de SiO_2 dans un creuset de céramique sous atmosphère de N_2 et est ensuite trempé dans une lingotière de fer. Le mélange est ensuite placé dans un creuset d'alumine pour la détermination des courbes de chauffage et de refroidissement. Il y a possibilité de contamination du mélange par la lingotière de fer ainsi que par dissolution du creuset d'alumine. Le diagramme proposé par [33Key] est présenté à la figure 4.12.

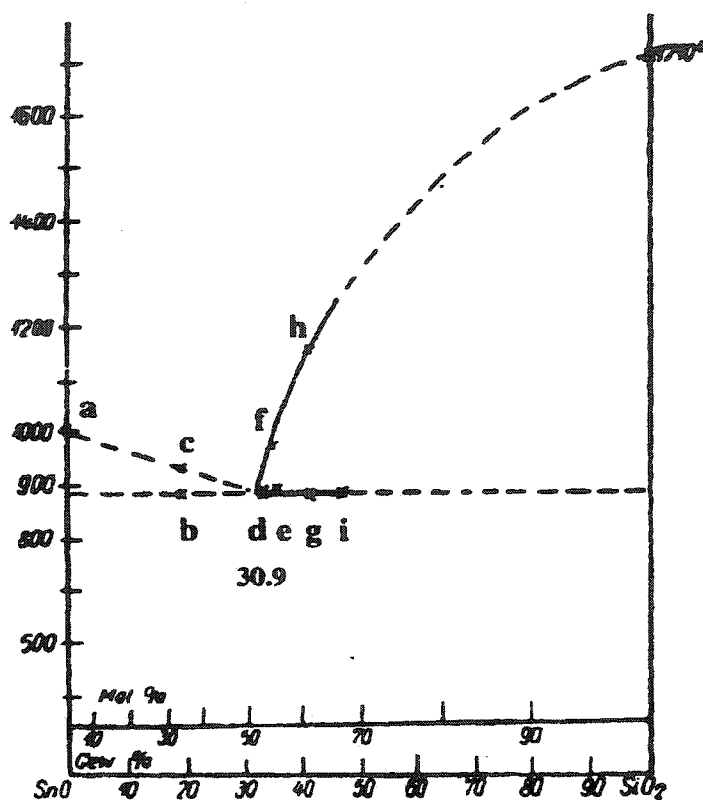


Bild 5.

Figure 4.12 : Diagramme SnO-SiO₂ tel que présenté par [33Key]

Le diagramme proposé par [59Slo] est présenté à la figure 4.13. Les réactifs, SnC₂O₄ et SiO₂, sont mélangés et pressés en une pastille. La pastille est ensuite placée dans un creuset d'alumine qui est lui-même placé dans un autre creuset d'alumine de diamètre supérieur. L'espace entre les creusets est rempli de copeaux de carbone et le plus grand creuset est scellé. Le tout est ensuite chauffé à des températures dépassant d'environ 100⁰C le liquidus du mélange pour environ une heure. L'ensemble est refroidi à l'air et les phases sont analysées. Comme dans le cas de [33Key] la dissolution d'alumine est négligée sans preuve qu'elle n'a pas d'effet sur les températures de liquidus et de solidus de la solution. D'ailleurs les analyses montrent en moyenne des teneurs de 3% en alumine.

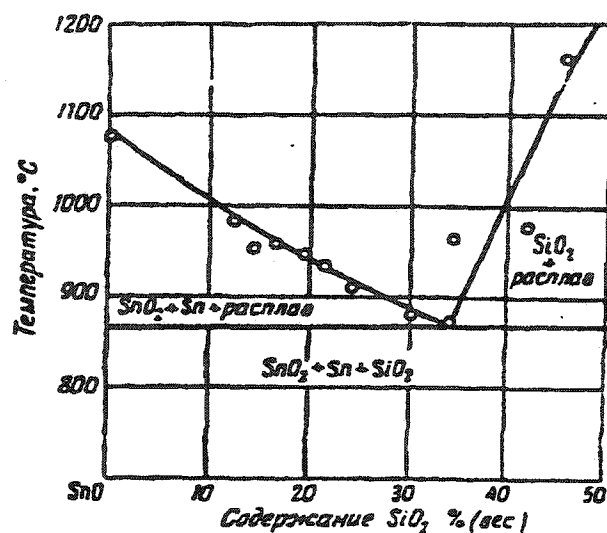


Figure 4.13 : Diagramme SnO-SiO₂ tel que présenté par [59Slo]

Plus récemment, [97Koi2] propose un autre diagramme (figure 4.14). Deux méthodes différentes sont utilisées pour investiguer les deux branches du diagramme. Les méthodes de saturation en SnO et en SiO₂ sont utilisées. Le creuset utilisé pour la branche saturé en SnO₂ et Sn est présenté à la figure 4.15. Le SnO est préparé par chauffage pour un période de 24h de Sn(OH)₂ à 100⁰C dans un atmosphère de N₂.

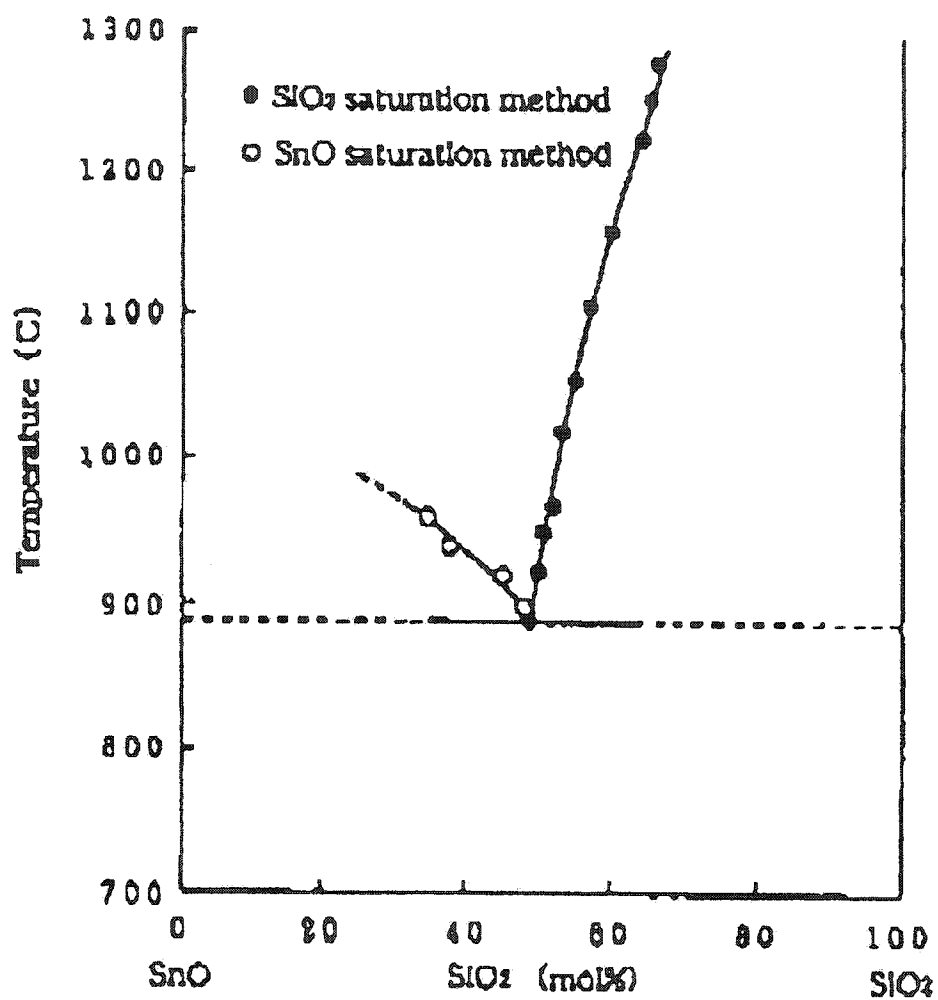


Figure 4.14 : Diagramme SnO-SiO₂ tel que présenté par [97Koi2]

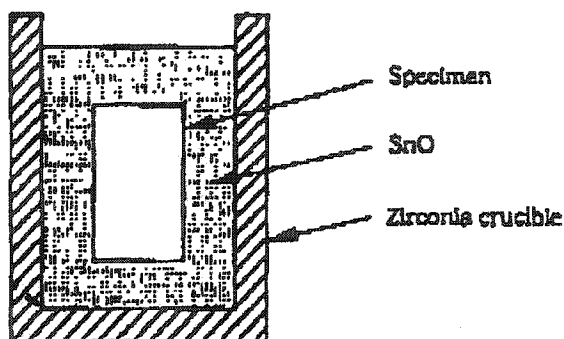


Figure 4.15 : Creuset utilisé par [97Koi2] pour explorer la branche saturée en SnO_2 et Sn du binaire SnO-SiO_2 .

[00Pap] n'a investigué que la branche saturée en silice du diagramme SnO-SiO_2 par la méthode des capsules de silice. Un mélange de $\text{SnO}_2\text{-Sn}^0$ et SiO_2 est placé dans un tube de silice scellé à une extrémité. Un tube plus grand et fermé à un bout est inséré par-dessus le premier tube et est scellé sous vide. Cette technique a l'avantage d'éviter toute perte de SnO par évaporation et permet au système de créer sa propre atmosphère. L'ampoule de silice est chauffée dans une fournaise et trempée dans l'eau. La trempe à l'eau prévient les disproportions potentielles dues à une trempe trop lente. Des données sont recueillies jusqu'à 1600°C . Aucune lacune de miscibilité n'est découverte. Les données de [00Pap] sont considérées comme les plus fiables. Ces données sont présentées à la figure 4.16.

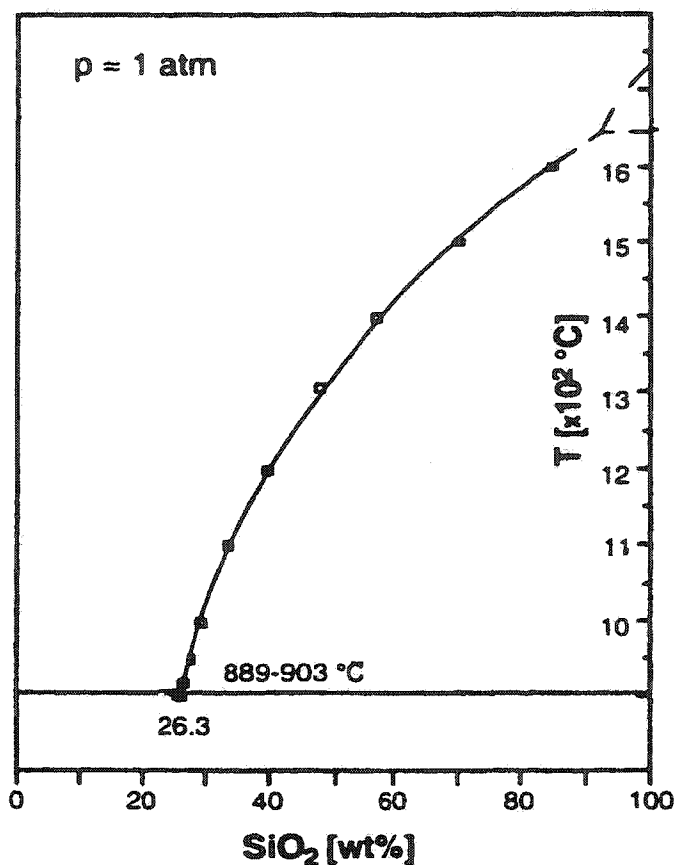


Figure 4.16 : Branche saturé en SiO₂ du diagramme SnO-SiO₂ tel que présenté par [00Pap]

4.3.2.2 Activités

Plusieurs auteurs ont tenté de mesurer l'activité de SnO dans une solution de SnO-SiO₂. De ceux là, [64Chi] utilise une cellule Sn, SnO-SiO₂ / Al₂O₃ / SnO-Sn pour faire des mesure de force électromotrice (f.e.m.). Toutefois, le Al₂O₃ n'est pas une très bonne membrane conductrice. De plus, il y a risque de disproportion de SnO à des températures supérieures à 1373K selon [72Car]. N'ayant ni une membrane idéale ni une référence stable, les données risquent d'être erronées.

[67Koz] utilise une membrane de zirconia stabilisée à la chaux au lieu de l'alumine. Bien que la membrane soit meilleure il y a risque de dissolution de la chaux dans la

solution et peut être même réaction entre ZrO_2 et SiO_2 . Ce phénomène est d'ailleurs rapporté par [72Car] qui ne peuvent obtenir des résultats reproductibles avec ce type de membrane. De plus, la référence choisie est SnO-Sn et risque toujours la disproportion à température élevée.

Une cellule différente est utilisée par [76Gra], il s'agit de Sn, SnO-SiO₂ / ZrO₂-CaO / Ni-NiO. Dans ce cas, la référence est plus stable mais il reste les problèmes de dissolution de CaO dans la solution et de réaction entre ZrO₂ et SiO₂.

[72Car] utilise une technique tout à fait différente. Une solution de SnO-SiO₂ dans un creuset d'alumine recristallisée est amenée à l'équilibre via la phase gazeuse avec de l'étain dans un creuset d'alumine monocristallin. La teneur en oxygène dans l'étain est mesurée et l'activité de SnO dans la solution de SnO-SiO₂ est estimée de la façon suivante : $a_{\text{SnO}} = [\text{O}]_{\text{SnO-SiO}_2} / [\text{O}]_{\text{SnO}}$. Les lignes d'isoactivité dans le système SnO-SiO₂-AlO_{0.5} sont considérées comme perpendiculaires au plan SnO-SiO₂. Cette hypothèse est basée sur des travaux de [65Rei] sur le système CaO-SiO₂-Al₂O₃ et de [65Sha] sur le système MnO-SiO₂-Al₂O₃. De plus, cette hypothèse est confirmée par [97Koi]. Ces mesures d'activités sont considérées comme ayant la plus faible erreur.

[97Koi] utilise la même technique que [76Gra] pour mesurer l'activité de SnO. Le problème de dissolution de CaO et de réaction entre ZrO₂ et SiO₂ reste donc entier.

4.3.2.3 Résultats de l'optimisation

Le diagramme optimisé est présenté à la figure 4.17 avec tous les points des auteurs mentionnés plus haut. On constate que les données de [00 Pap] sont très bien reproduites. La figure 4.18 présente les données d'activités de la littérature et les valeurs calculées. On constate une répartition très large des données d'activité. Comme les données de [72 Car] sont considérées comme les plus fiables et que les valeurs calculées

sont bien à l'intérieur de l'erreur expérimentale on considère que les données sont bien reproduites jusqu'à ce que d'autres données permettant une meilleure optimisation soient disponibles. On remarque qu'il n'y a pas de changement brusque d'activité autour de 30% molaire de SiO_2 comme dans plusieurs systèmes d'oxyde. Seulement trois paramètres (joules) sont nécessaires pour obtenir cette optimisation :

$$q_{\text{SnO-SiO}_2}^{00} = 7524$$

$$q_{\text{SnO-SiO}_2}^{03} = 1254$$

$$q_{\text{SnO-SiO}_2}^{06} = 33440$$

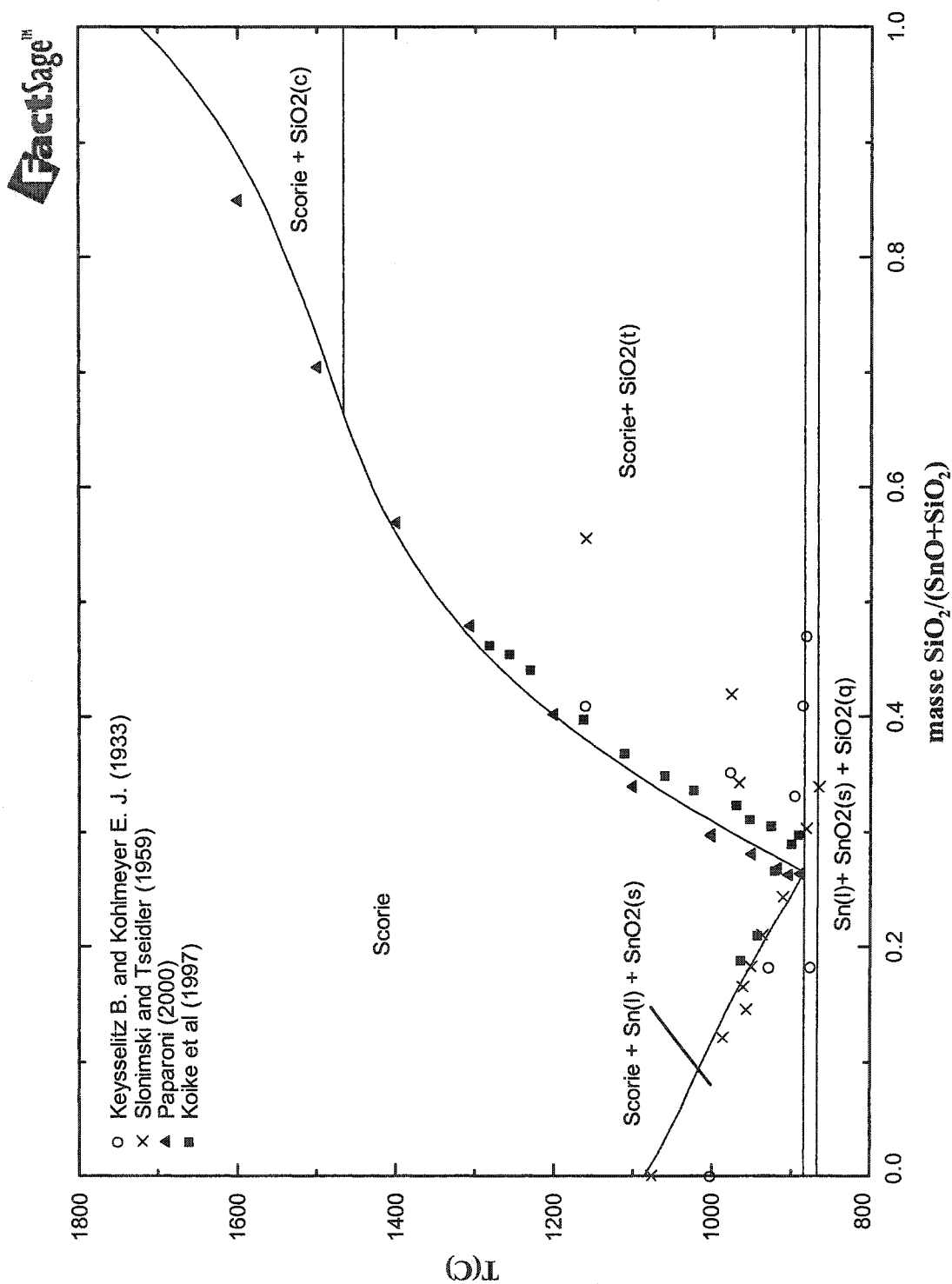


Figure 4.17: Comparaison entre les données expérimentales et le diagramme SnO-SiO₂ calculé.

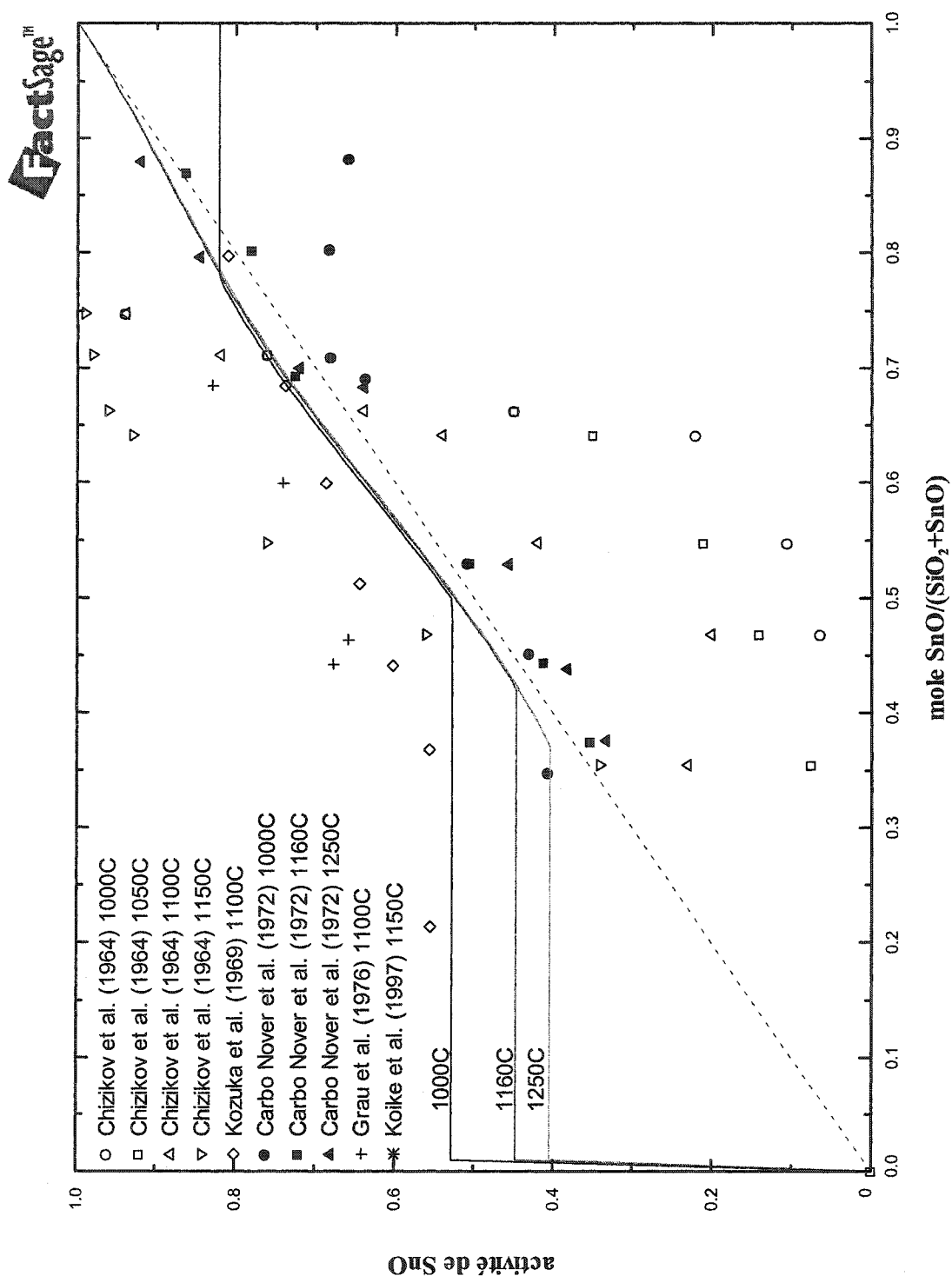


Figure 4.18 : Comparaison entre les données expérimentales et les activités de SnO dans SnO-SiO₂ calculée par rapport à SnO liquide.

4.3.3 Système $\text{SnO-SiO}_2\text{-FeO}$

N'ayant pas trouvé de données dans le système binaire SnO-FeO , c'est par comparaison avec des systèmes semblables (CaO-FeO , PbO-FeO , ZnO-FeO , MgO-FeO) que l'on estime que les interactions entre le FeO et le SnO sont idéales.

Dans le système ternaire les seules données disponibles au su de l'auteur sont de [97Koi2]. En effet, ce dernier a fait une série d'expérimentations pour évaluer l'effet de l'ajout de FeO sur le liquidus de SnO-SiO_2 et dans le ternaire $\text{SnO-SiO}_2\text{-FeO}$. Ces résultats sont présentés aux figures 4.19 et 4.20. La pression partielle d'oxygène est contrôlée par injection d'argon. Après calcul de la quantité maximale d'oxygène ayant pu entrer en contact avec la solution durant la période d'expérimentation, on peut affirmer avec une certaine confiance que le fer est bien sous forme Fe^{2+} et non Fe^{3+} . La branche saturée en SiO_2 est explorée en utilisant un creuset en silice. La branche du diagramme saturée en SnO_2 et Sn est, quant à elle, explorée en utilisant le même creuset que pour le système binaire SnO-SiO_2 (voir figure 4.15). Comme dans la binaire SnO-SiO_2 les données de [97Koi2] sont légèrement décalées vers le côté riche en SiO_2 en comparaison avec les données de [00Pap], qui sont considérées comme les plus fiables, il faut s'attendre à conserver la même erreur avec l'ajout de FeO .

Deux paramètres (joules) ternaires sont nécessaires pour reproduire les données de [97Koi2] à l'intérieur de la barre d'incertitude. Les paramètres sont les suivants :

$$q_{\text{SnO-SiO}_2\text{-(FeO)}}^{02(1)} = -62700$$

$$q_{\text{SiO}_2\text{-FeO-(SnO)}}^{02(1)} = 20900$$

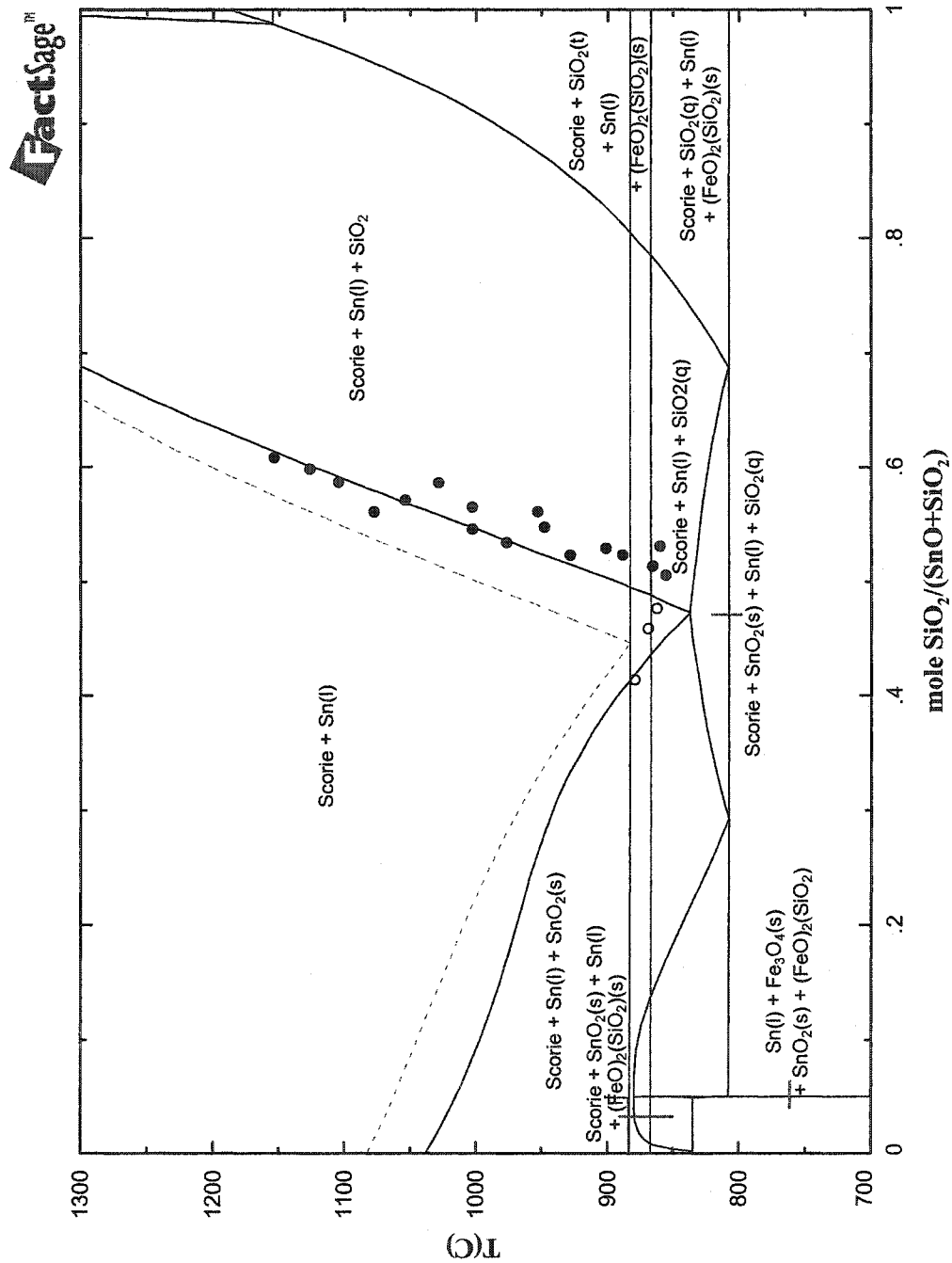


Figure 4.19 : Diagramme calculé SnO-SiO_2 avec et sans FeO . Ligne pleine mole $\text{FeO}/(\text{SnO}+\text{SiO}_2)=0.1$. Ligne pointillée $\text{FeO}/(\text{SnO}+\text{SiO}_2)=0$. Données de [97Koi2].

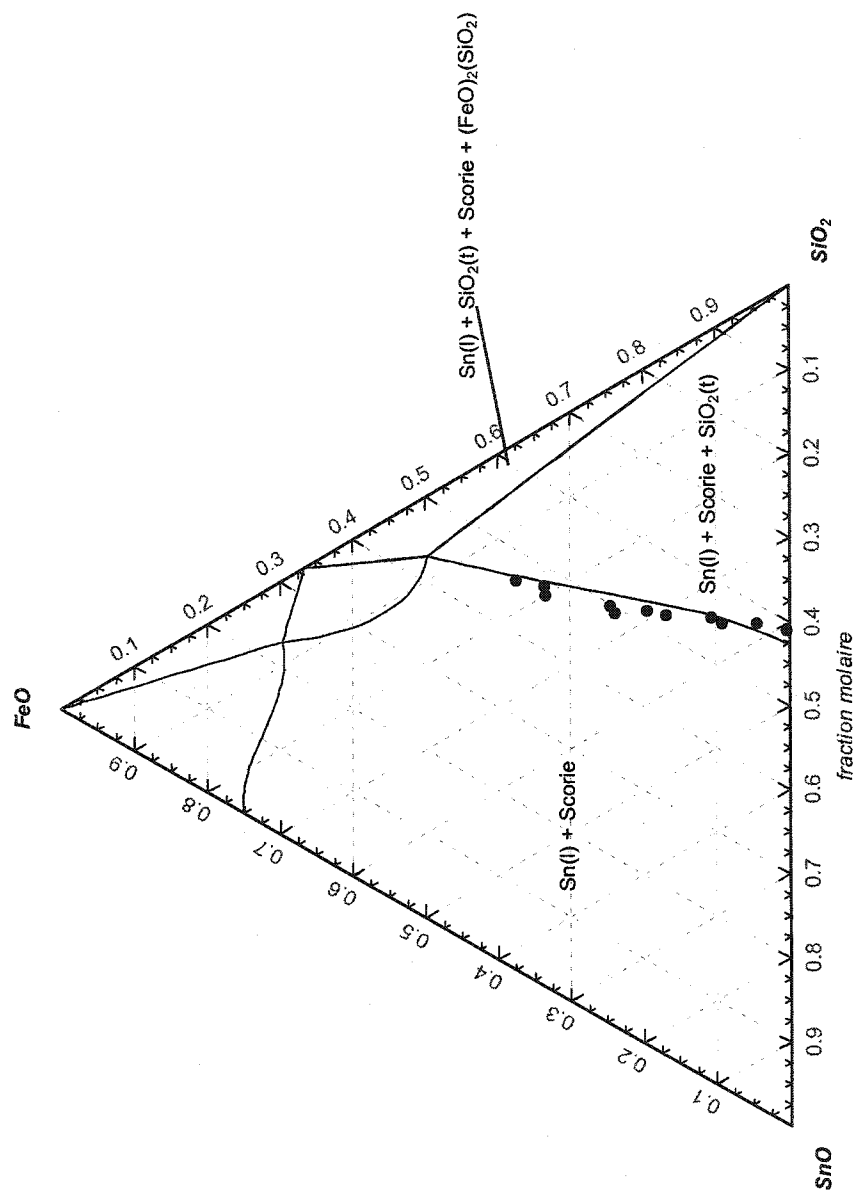


Figure 4.20 : Diagramme SnO-SiO₂-FeO calculé à 1150K. Données de [97Koi2].

4.3.4 Système $\text{SnO-SiO}_2\text{-CaO}$

Tout comme dans le binaire SnO-FeO , aucune donnée dans le binaire SnO-CaO sont disponible au su de l'auteur. Ainsi de la même manière les interactions entre SnO et CaO sont estimées comme étant idéales.

Dans le ternaire, tout comme pour le système $\text{SnO-SiO}_2\text{-FeO}$, seul les données de [97Koi2] sont disponibles au su de l'auteur. Ces données sont des mesures du liquidus à composition constante de 5% molaire de CaO . La même technique expérimentale que pour le système $\text{SnO-SiO}_2\text{-FeO}$ est utilisée par Koike et la même erreur par rapport aux données de [00Pap] doit être considérée. L'identification de l'eutectic par Koike n'est pas très claire et il est possible que le point corresponde plutôt à la précipitation d'une autre phase. De plus, l'effet de la chaux sur le liquidus étant environ deux fois plus important que l'effet d'une quantité molaire de FeO deux fois supérieure est suspect. Ceci apporte des doutes quant à la validité de cette série de données.

Le paramètre (joules) ajouté pour ajuster les valeurs calculées dans le système $\text{SnO-SiO}_2\text{-CaO}$ est le suivant :

$$q_{\text{CaO-SiO}_2-(\text{SnO})}^{05(2)} = -20900$$

Bien que les données ne soient pas reproduite par ce paramètre, ce dernier est choisi pour déplacer le liquidus dans la bonne direction par rapport au système sans CaO et du même coup reproduire les données de distribution présentées à la section 3.3.5.

Les données de [97Koi2] ainsi que les valeurs calculées sont présentées dans la figure 4.21.

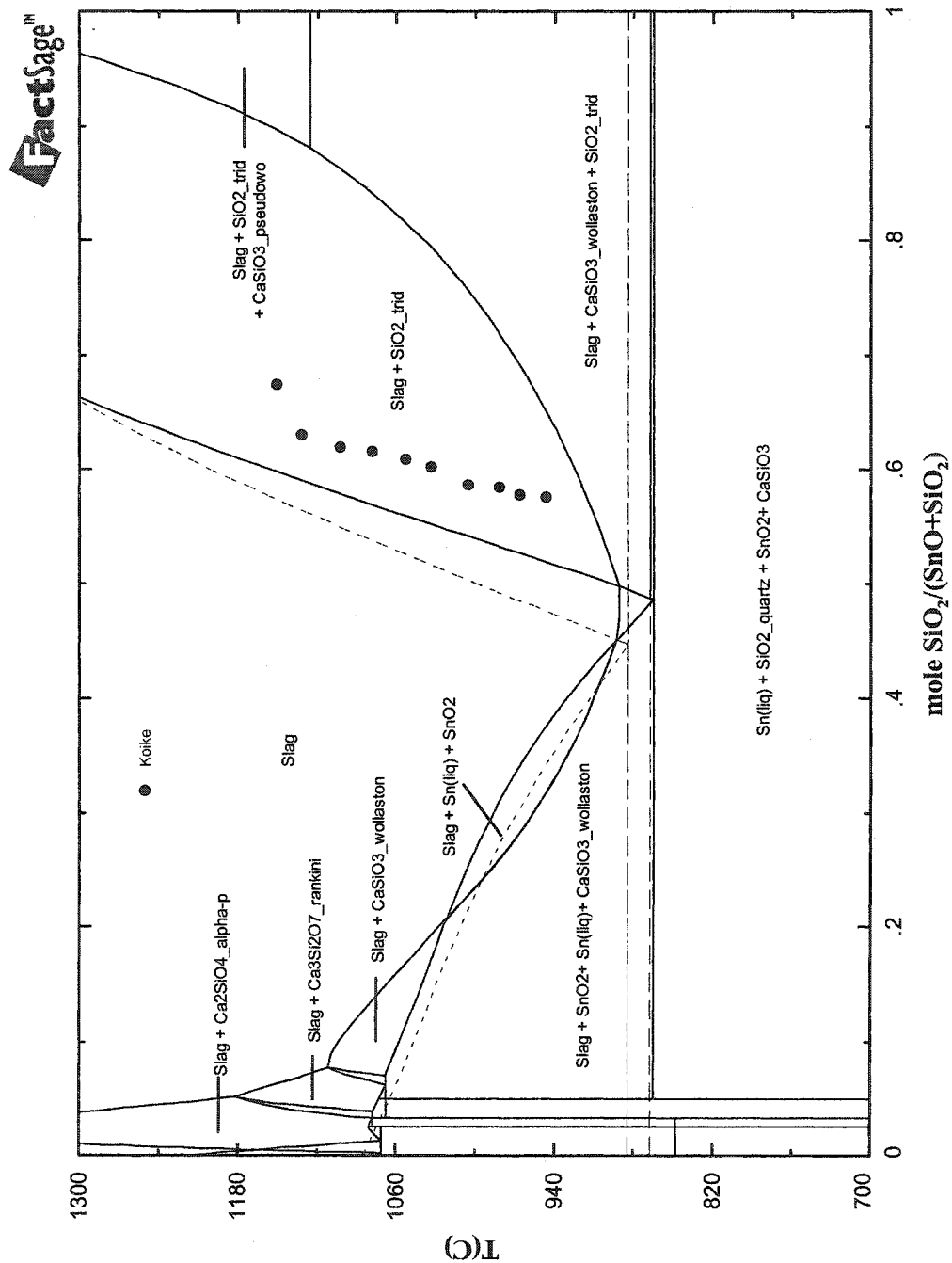


Figure 4.21 : Calcul du diagramme SnO-SiO₂ avec 5% molaire CaO ligne pleine et 0% CaO ligne pointillée. Données de [97Koi2].

4.3.5 Système $\text{SnO-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$

Quelques auteurs ont fait des mesures de distribution entre la phase de scorie et d'alliage liquide de Fe-Sn. Les méthodes utilisées par ces auteurs sont décrites dans les paragraphes suivants.

[74Ran] a mis à l'équilibre 8g de scorie avec 4g d'alliage de Sn-Fe dans un creuset d'alumine à 1250°C sous atmosphère contrôlée de CO-CO₂ ou de N₂. L'équilibre est atteint en 4h sous azote alors que 8h sont nécessaire sous atmosphère CO-CO₂. Après la période d'équilibration le creuset est descendu dans la chambre de trempe et la solidification se produit en environ 4 minutes. L'équilibre est approché par le côté excès de SnO dans la scorie. Seule une analyse pour le fer total dans la scorie est fournit. Comme l'atmosphère est considérée comme réductrice, la majorité du fer se retrouve comme FeO. Comme il n'y a pas de CaO dans les scories utilisées par [74Ran], les températures de liquidus sont plus élevées. Par conséquent, la présence de phases solide dans la phase liquide est soupçonnée. De plus, [74Ran] n'a pas observé ses échantillons au microscope pour confirmer l'absence de phase solide. Pour ces raisons, ces données ne sont pas considérées pour l'optimisation.

[88Bys] a réalisé une série de test en équilibrant 4 à 7g de scorie avec 2 à 3g d'alliage Sn-Fe ou Sn-Fe-Cu dans un creuset d'alumine à des températures variant entre 1200°C et 1300°C. Les données en équilibre avec l'alliage Sn-Fe-Cu sont négligées puisque le système $\text{SnO-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}_2\text{O}$ ne fait pas partie de ce travail. L'atmosphère est composée d'un mélange de CO-CO₂ et la phase gazeuse est analysée par un chromatographe pour être en mesure de calculer la pression partielle de O₂. Les données considérées sont présentées dans le tableau 4.5.

Une deuxième série d'expérience est réalisé par Rankin et les résultats sont publiés dans [86Ran]. La technique expérimentale consiste à équilibrer différentes scories avec un

alliage de Sn-Fe dans un creuset clos d'argile réfractaire (fireclay) à 1200°C. Ces expériences veulent explorer l'effet de différents ratio CaO/SiO₂, Fe/ SiO₂ et des teneurs en SnO et Al₂O₃ sur la distribution de Sn. Une pièce de carbone est placée dans le creuset pour maintenir une atmosphère réductrice et le Fe sous forme divalente. La trempe est faite en versant le contenu du creuset dans un cône en acier. Les données de [86Ran] utilisées pour l'optimisation sont présentées dans le tableau 4.5.

Les données du tableau 4.5 ont été optimisées en ajoutant trois nouveaux paramètres (joules) soient :

$$q_{SnO-FeO-(CaO)}^{00(1)} = 41800$$

$$q_{Al_2O_3-FeO-(SnO)}^{01(1)} = 20900$$

$$q_{Al_2O_3-SiO_2-(SnO)}^{10(3)} = 41800$$

La solution Sn-Fe utilisée est celle optimisée par [96Har].

Les valeurs calculées au tableau 4.5 sont obtenues en mettant à l'équilibre 1000g d'alliage métallique avec 1g de scorie. Cette technique permet de fixer les concentrations de l'alliage pour mieux évaluer les variations dans la scorie.

Tableau 4.5: Comparaison entre les valeurs mesurées par [88Bys] et [86Ran] et les valeurs calculées.

	métal		scorie					
	Sn	Fe	SnO	SiO ₂	Fe	CaO	Al ₂ O ₃	
mesuré	0.869	0.131	0.046	0.461	0.489	0.000	0.004	[88Bys]
calculé	0.869	0.131	0.086	0.460	0.450	0.000	0.004	
mesuré	0.940	0.060	0.074	0.494	0.371	0.000	0.061	[88Bys]
calculé	0.940	0.060	0.068	0.466	0.377	0.000	0.061	
mesuré	0.930	0.070	0.066	0.251	0.576	0.045	0.061	[88Bys]
calculé	0.930	0.070	0.070	0.246	0.578	0.047	0.056	
mesuré	0.934	0.066	0.063	0.252	0.550	0.081	0.055	[88Bys]
calculé	0.934	0.066	0.066	0.242	0.550	0.083	0.057	
mesuré	0.943	0.057	0.051	0.215	0.479	0.185	0.071	[88Bys]
calculé	0.943	0.057	0.058	0.061	0.472	0.193	0.072	
mesuré	0.997	0.003	0.187	0.507	0.086	0.208	0.012	[86Ran]
calculé	0.997	0.003	0.169	0.502	0.104	0.209	0.012	
mesuré	0.994	0.006	0.157	0.535	0.132	0.162	0.014	[86Ran]
calculé	0.994	0.006	0.144	0.528	0.145	0.162	0.014	
mesuré	0.991	0.009	0.117	0.462	0.132	0.240	0.048	[86Ran]
calculé	0.991	0.009	0.074	0.442	0.174	0.241	0.048	
mesuré	0.991	0.009	0.106	0.516	0.161	0.201	0.017	[86Ran]
calculé	0.991	0.009	0.101	0.507	0.165	0.201	0.017	
mesuré	0.990	0.010	0.064	0.533	0.164	0.233	0.007	[86Ran]
calculé	0.990	0.010	0.083	0.529	0.145	0.233	0.007	
mesuré	0.990	0.010	0.093	0.480	0.168	0.201	0.059	[86Ran]
calculé	0.990	0.010	0.072	0.453	0.188	0.201	0.059	
mesuré	0.988	0.012	0.103	0.489	0.218	0.153	0.037	[86Ran]
calculé	0.988	0.012	0.099	0.472	0.221	0.153	0.037	
mesuré	0.986	0.014	0.085	0.449	0.237	0.164	0.064	[86Ran]
calculé	0.986	0.014	0.075	0.423	0.246	0.165	0.064	
mesuré	0.983	0.017	0.114	0.469	0.229	0.156	0.032	[86Ran]
calculé	0.983	0.017	0.088	0.455	0.255	0.156	0.032	
mesuré	0.983	0.017	0.048	0.270	0.277	0.253	0.152	[86Ran]
calculé	0.983	0.017	0.053	0.301	0.221	0.310	0.093	
mesuré	0.981	0.019	0.051	0.520	0.207	0.204	0.018	[86Ran]
calculé	0.981	0.019	0.063	0.511	0.195	0.204	0.018	

Tableau 4.5 : Comparaison entre les valeurs mesurées par [88Bys] et [86Ran] et les valeurs calculées. (suite)

	métal		scorie					
	Sn	Fe	SnO	SiO ₂	Fe	CaO	Al ₂ O ₃	
mesuré	0.976	0.024	0.046	0.436	0.194	0.283	0.041	[86Ran]
calculé	0.976	0.024	0.034	0.419	0.205	0.284	0.041	
mesuré	0.976	0.024	0.054	0.500	0.233	0.197	0.016	[86Ran]
calculé	0.977	0.023	0.064	0.493	0.223	0.197	0.016	
mesuré	0.975	0.025	0.065	0.492	0.255	0.158	0.030	[86Ran]
calculé	0.975	0.025	0.066	0.478	0.254	0.158	0.030	
mesuré	0.973	0.027	0.073	0.488	0.263	0.137	0.040	[86Ran]
calculé	0.973	0.027	0.064	0.469	0.272	0.137	0.040	
mesuré	0.972	0.028	0.049	0.447	0.264	0.188	0.051	[86Ran]
calculé	0.972	0.028	0.046	0.426	0.267	0.189	0.051	
mesuré	0.970	0.030	0.061	0.461	0.293	0.151	0.034	[86Ran]
calculé	0.970	0.030	0.062	0.446	0.292	0.151	0.034	
mesuré	0.968	0.032	0.042	0.436	0.243	0.221	0.058	[86Ran]
calculé	0.968	0.032	0.033	0.413	0.251	0.222	0.058	
mesuré	0.968	0.032	0.057	0.518	0.245	0.128	0.051	[86Ran]
calculé	0.968	0.032	0.049	0.494	0.253	0.128	0.051	
mesuré	0.966	0.034	0.033	0.477	0.232	0.193	0.064	[86Ran]
calculé	0.966	0.034	0.030	0.449	0.235	0.193	0.064	
mesuré	0.965	0.035	0.038	0.378	0.253	0.231	0.100	[86Ran]
calculé	0.965	0.035	0.027	0.351	0.260	0.235	0.095	
mesuré	0.964	0.036	0.036	0.484	0.234	0.218	0.029	[86Ran]
calculé	0.964	0.036	0.036	0.470	0.233	0.218	0.029	
mesuré	0.961	0.039	0.038	0.453	0.250	0.183	0.076	[86Ran]
calculé	0.961	0.039	0.028	0.421	0.260	0.183	0.076	
mesuré	0.959	0.041	0.046	0.534	0.236	0.125	0.059	[86Ran]
calculé	0.959	0.041	0.037	0.504	0.245	0.125	0.059	
mesuré	0.955	0.045	0.044	0.531	0.244	0.125	0.055	[86Ran]
calculé	0.955	0.045	0.037	0.504	0.251	0.125	0.055	
mesuré	0.949	0.051	0.016	0.498	0.203	0.218	0.066	[86Ran]
calculé	0.949	0.051	0.016	0.467	0.202	0.218	0.066	
mesuré	0.949	0.051	0.017	0.390	0.194	0.322	0.076	[86Ran]
calculé	0.949	0.051	0.014	0.363	0.197	0.323	0.076	

Tableau 4.5 : Comparaison entre les valeurs mesurées par [88Bys] et [86Ran] et les valeurs calculées. (suite)

	métal		scorie					
	Sn	Fe	SnO	SiO ₂	Fe	CaO	Al ₂ O ₃	
mesuré	33.000	0.948	0.052	0.049	0.523	0.226	0.160	[86Ran]
calculé	0.948	0.052	0.031	0.501	0.243	0.160	0.043	
mesuré	0.946	0.054	0.026	0.442	0.281	0.181	0.070	[86Ran]
calculé	0.946	0.054	0.024	0.413	0.282	0.181	0.070	
mesuré	0.930	0.070	0.015	0.425	0.227	0.290	0.042	[86Ran]
calculé	0.930	0.070	0.015	0.409	0.227	0.291	0.042	
mesuré	0.926	0.074	0.022	0.477	0.295	0.190	0.016	[86Ran]
calculé	0.926	0.074	0.032	0.470	0.284	0.190	0.016	
mesuré	0.924	0.076	0.024	0.412	0.295	0.218	0.049	[86Ran]
calculé	0.924	0.076	0.021	0.394	0.298	0.219	0.049	
mesuré	0.921	0.079	0.014	0.428	0.240	0.277	0.040	[86Ran]
calculé	0.921	0.079	0.015	0.412	0.239	0.278	0.040	
mesuré	0.915	0.085	0.024	0.457	0.339	0.148	0.033	[86Ran]
calculé	0.915	0.085	0.032	0.442	0.331	0.148	0.033	

[90Tak] a fait une série d'expériences pour évaluer la distribution de Sn entre différentes scories et un alliage de Fe-Sn. Les scories sont composées de SiO₂-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-SnO. Les expériences sont faites dans des creusets d'acier et de magnésie à des températures variant entre 1200°C et 1400°C. Après équilibration entre 1 heure et 4,5 heures une mesure de f.e.m. est prise pour déterminer la pression partielle d'oxygène. La teneur en Fe²⁺ dans la scorie est déterminée par titration avec du K₂Cr₂O₇. La teneur en Fe³⁺ est calculée par la différence entre le fer total et le Fe²⁺. Si ces données sont comparées avec les valeurs calculées avec la base de données FACT on constate une grande différence (voir figure 4.22). Cette différence ne peut être attribuable qu'à la présence de SnO dans la scorie puisque même pour les scories ne contenant que très peu de SnO la différence est très grande. Le calcul de l'équilibre entre Fe²⁺ et Fe³⁺ est considéré comme très fiable dans la banque de données FACT. En effet, il reproduit presque parfaitement les données de [53Lar] (voir figure 4.23) qui sont considérées comme

excellentes. De plus, les tests de [90Tak] sont effectués dans un creuset de magnésie d'où la présence de MgO dans la solution de scorie. Le MgO ne faisant pas partie de ce projet ces données sont négligées pour l'optimisation. Un résumé de tous les paramètres ajoutés à la solution de scorie est présenté au tableau 4.6.

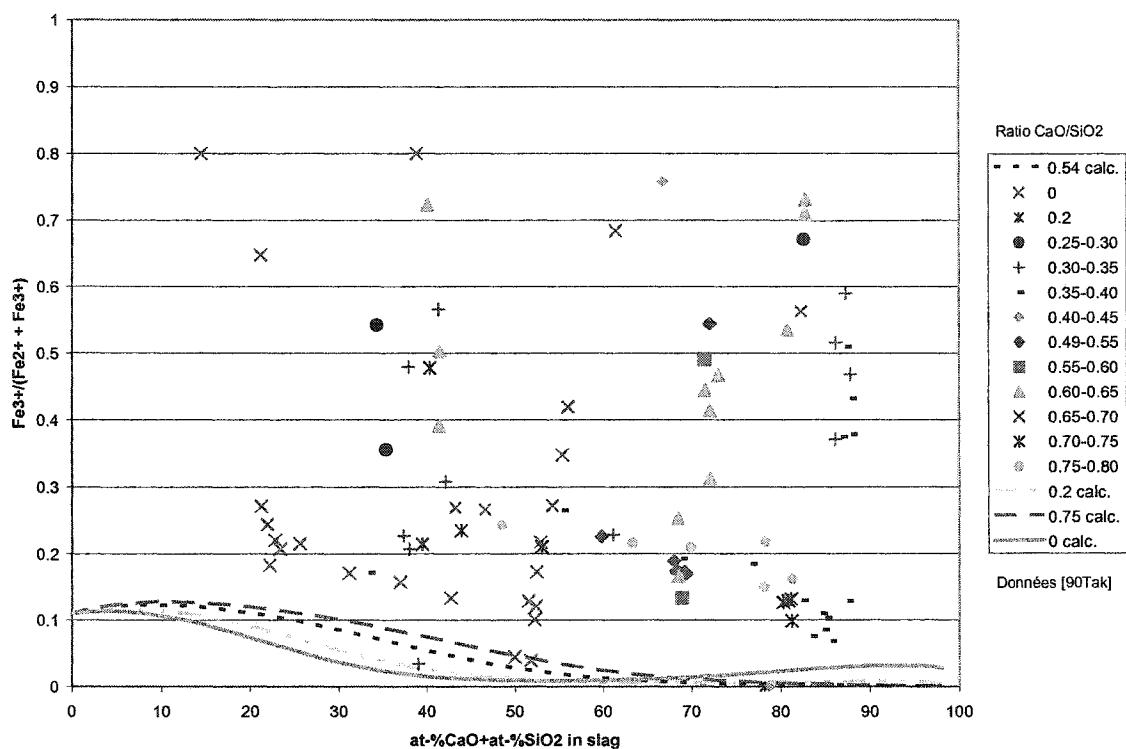


Figure 4.22 : Données de [90Tak] comparées avec les calculs de FACT à $\log P_{\text{O}_2} = -11$ et 1573K.

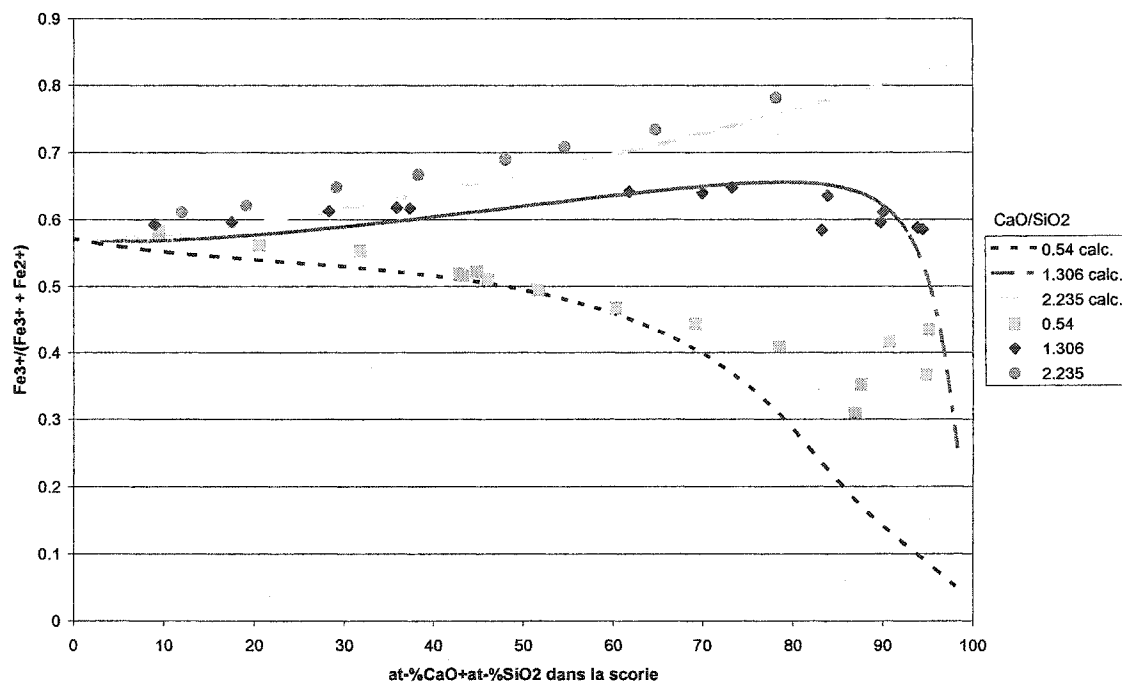


Figure 4.23 : Ratio $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ en fonction de la composition de la scorie et des ratios CaO/SiO_2 à 1823K dans une atmosphère de CO_2 . Données de [53Lar].

Tableau 4.6: Résumé de tous les paramètres ajoutés à la solution de scorie dans le cadre de ce travail.

Système	Paramètres (joules)
SnO-SiO ₂	$\Delta g_{SnO-SiO_2}^0 = 7524$ $q_{SnO-SiO_2}^{03} = 1254$ $q_{SnO-SiO_2}^{06} = 33440$
SnO-Al ₂ O ₃	$\Delta g_{SnO-Al_2O_3}^0 = 62700$
SnO-Fe ₂ O ₃	$\Delta g_{SnO-Fe_2O_3}^0 = -20900$
SnO-SiO ₂ -FeO	$q_{SnO-SiO_2-(FeO)}^{02(1)} = -62700$ $q_{SiO_2-FeO-(SnO)}^{02(1)} = 20900$
SnO-SiO ₂ -CaO	$q_{CaO-SiO_2-(SnO)}^{05(2)} = -20900$
SnO-FeO-CaO	$q_{SnO-FeO-(CaO)}^{00(1)} = 41800$
SnO-FeO-Al ₂ O ₃	$q_{Al_2O_3-FeO-(SnO)}^{01(1)} = 20900$
SnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	$q_{Al_2O_3-SiO_2-(SnO)}^{10(3)} = 41800$

4.3.6 Système SnO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃-CaO-Al₂O₃-PbO-ZnO

Les seules données disponibles dans ce système au su de l'auteur sont les mesures prises dans le cadre de ce travail. La comparaison des mesures avec les calculs réalisés à l'aide de la base de données développée est présentée dans le tableau 4.7. Les calculs sont effectués en utilisant les paramètres de la section 3.2.2 pour les interactions Pb-Zn et les paramètres optimisés par [93Des] pour les interactions Pb-Sn. Aucun paramètre n'a été ajouté pour modéliser les interactions Sn-Zn. La teneur en oxygène n'étant pas mesurée au cours des expériences, elle est fixée pour obtenir la bonne teneur en PbO dans la scorie.

Tableau 4.7: Comparaison des mesures avec les valeurs prédites par le modèle.

% massique		Scorie							Alliage de plomb	
		SiO ₂	CaO	Fe	Zn	Sn	Pb	Al ₂ O ₃	Zn	Sn
		%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	mesurée	23.90	15.50	29.00	2.80	0.22	8.60	4.10	0.003	0.029
	calculée	25.45	16.50	30.88	2.95	0.19	8.79	4.37	0.004	0.044
2	mesurée	28.30	18.60	25.30	3.10	0.25	7.70	3.20	0.003	0.019
	calculée	29.78	19.52	26.68	3.28	0.18	7.73	3.39	0.004	0.049
3	mesurée	25.50	12.90	30.70	3.10	0.24	10.90	3.30	0.004	0.026
	calculée	26.36	13.38	31.82	3.21	0.21	10.38	3.40	0.004	0.042
5	mesurée	27.90	15.80	28.40	0.00	0.09	9.10	3.90	0	0.007
	calculée	29.65	16.81	30.29	0.00	0.07	9.32	4.08	0	0.018
6	mesurée	29.10	16.40	29.50	0.00	0.18	9.00	4.60	0	0.06
	calculée	29.64	16.71	30.33	0.00	0.19	8.71	4.67	0	0.058
7	mesurée	29.90	16.80	30.20	0.00	0.46	8.10	3.80	0	0.10
	calculée	29.56	16.63	31.66	0.00	0.40	7.85	3.79	0	0.121
8	mesurée	28.10	11.20	28.90	3.40	0.09	8.20	2.60	<0.01	<0.01
	calculée	30.52	12.17	31.60	3.68	0.06	8.30	2.79	0.005	0.018
9	mesurée	27.60	15.60	28.20	3.00	0.21	8.80	3.90	0.005	0.035
	calculée	28.46	16.12	29.19	3.12	0.18	8.73	3.98	0.004	0.049
10	mesurée	26.30	14.90	27.00	2.90	0.43	12.40	3.70	0.002	0.043
	calculée	27.38	15.54	28.08	2.98	0.37	11.65	3.81	0.003	0.072
11	mesurée	23.40	11.20	23.50	8.30	0.08	10.80	3.40	<0.01	0.01
	calculée	26.01	12.46	26.26	9.19	0.07	11.16	3.79	0.011	0.015
12	mesurée	22.90	12.60	22.90	8.10	0.22	10.00	3.40	<0.01	0.03
	calculée	25.61	14.15	25.80	9.03	0.21	10.50	3.79	0.011	0.042
13	mesurée	26.20	14.90	26.80	9.40	0.37	5.90	3.00	0.028	0.112
	calculée	29.29	16.64	23.41	10.51	0.37	6.35	3.39	0.018	0.130

On constate un accord plus que satisfaisant entre les valeurs mesurées et calculées si l'on considère toutes les sources d'erreurs. Seul les mesures de fer dans la solution de plomb

liquide sont hors des limites d'incertitudes. Cette erreur est attribuable à la technique de prélèvement des échantillons de métal. Le métal est prélevé par une mèche d'acier. En raison de la très faible teneur en fer dans l'échantillon et sa grosseur réduite, une quantité minimale de fer se séparant de la mèche suffit à expliquer la différence entre les valeurs mesurées et calculées.

Aucun paramètre n'a été ajouté pour reproduire ces données. Il s'agit d'une pure prédiction du modèle. Le modèle peut donc être considéré comme apte à prédire le comportement de l'étain dans les limites de composition de l'opération de l'usine de Trail de Teck Cominco.

Bien que les valeurs de Sn dans la solution métallique soient à l'intérieur des limites d'incertitudes, les valeurs calculées sont systématiquement supérieures à celles mesurées. L'ajout d'un paramètre d'interaction supplémentaire entre le SnO et le ZnO ou le PbO pourrait améliorer un peu cette situation, mais il faut faire très attention. Il faudrait utiliser un paramètre d'interaction très grand pour réussir à obtenir un effet sur la teneur en SnO puisque ce dernier est présent en très faible quantité. Un paramètre très grand n'est pas raisonnable entre SnO et ZnO ou PbO, puisque que cela entraînerait des comportements irréalistes à plus haute teneur en SnO. Tant que d'autres données ne seront pas disponibles pour justifier l'ajout d'un paramètre d'importance entre ces composés, il est préférable négliger l'ajout d'un nouveau paramètre.

4.3.7 *Intégration de SnS à la solution de scorie*

Le modèle de capacité de sulfure (Reddy-Blander) décrit à la section 1.4.5 est intégré au modèle quasi-chimique dans le logiciel FactSage 5.2. Le modèle quasi-chimique étant utilisé pour modéliser la scorie il est possible d'ajouter le SnS à la solution en passant par le modèle de capacité de sulfure. Ceci permet par la suite de considérer l'activité de SnS dans la solution lors de calculs. Cela prend toute son importance lorsqu'il est question de volatilisation puisque le sulfure d'étain est beaucoup plus volatile que

l'oxyde d'étain. Un exemple de l'effet du soufre sur le comportement de l'étain est d'ailleurs présenté à la section suivante. Les propriétés thermodynamiques de SnS utilisés sont les suivantes :

$$h_{298,15}^{\circ} = -75689 \text{ J/mol}$$

$$s_{298,15}^{\circ} = 105,124055 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$c_p^{\circ}(T) = 35,69 + 0,031296T - \frac{376560}{T^2} \quad \text{J/mol}\cdot\text{K} \quad (298,15\text{K} < T < 875\text{K})$$

$$c_p^{\circ}(T) = 40,92 + 0,015648T \text{ J/mol}\cdot\text{K} \quad (875\text{K} < T < 1154\text{K})$$

$$c_p^{\circ}(T) = 74,894 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \quad (1154\text{K} < T < 2000\text{K})$$

Les enthalpies standard sont toujours par rapport aux éléments purs dans leur état à l'équilibre à 298,15K. Les entropies sont les entropies absolues. Les valeurs sont tirées de [FACT].

5 Exemples d'applications de la base de données

Dans la section suivante, deux exemples d'application de la banque de données développée dans le cadre de ce travail sont présentés. Bien entendu, ceci est loin d'être une liste exhaustive de possibilités de calculs qui peuvent être faits avec cette base de données.

5.1 Effet du ratio SiO_2/CaO et de la présence de S sur le taux de volatilisation de Sn

Dans le procédé de volatilisation du zinc, il est souhaitable de garder la plus grande partie de l'étain dans la scorie pour éviter qu'il ne se retrouve dans le procédé de séparation par solvant et nuise à la récupération de l'indium. L'exemple suivant montre l'effet de la variation de la composition de la scorie sur le taux de volatilisation de l'étain. Le taux de volatilisation de SnO (V_{SnO}) est défini comme suit :

$$V_{\text{SnO}} = -\frac{dm_{\text{SnO}}^{\text{scorie}}}{dt} \quad [30]$$

où $m_{\text{SnO}}^{\text{scorie}}$ est la masse en gramme de SnO dans la scorie et t le temps en minute.

Deux calculs sont faits à des ratios SiO_2/CaO de 1,2 et de 2. Les teneurs des autres composants sont maintenues constantes. Les compositions de départ sont présentées au tableau 5.1. Du carbone et de l'air sont injectés à un taux constant dans le mélange de scorie. Le calcul est fait en mode « open », ce qui implique que tous les gaz sont enlevés entre chaque ajout supplémentaire d'air et de carbone. Les taux d'injection d'air et de carbone sont présentés au tableau 5.1 et maintenus constants pour les deux calculs. Ainsi, la variation de taux est uniquement attribuable au changement de ratio SiO_2/CaO . La température est 1300°C et la masse totale de scorie est de 100g.

Tableau 5.1: Données initiales des calculs de volatilisation

SiO ₂ /CaO	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	PbO	ZnO	SnO	Air	C
	%	%	%	%	%	%	%	%	Nm ³ /min	g/min
1,2	21,6	25,9	30	5	3	4	10	0,5	333	0,07
2	15,8	31,7	30	5	3	4	10	0,5	333	0,07

La figure 5.1 montre les taux de volatilisation en fonction du temps pour les deux ratios. On constate que le taux est plus faible lorsque le ratio SiO₂/CaO est plus élevé et vis versa. Ceci est attribuable à la dépendance de l'activité de SnO sur le ratio SiO₂/CaO. La petite descente au début de la courbe correspondant au ratio de 1,2 est due à la variation de pression partielle d'oxygène. Cette dernière a bien entendu un effet sur le ratio Fe²⁺/Fe³⁺. L'augmentation du Fe³⁺ cause une diminution du taux de volatilisation de SnO puisque le paramètre d'interaction entre ces deux composés est négatif (voir tableau 4.5). Ceci indique une piste de solution au problème de déportation de SnO vers la fumée. Bien entendu d'autres facteurs doivent être tenus en compte comme le comportement de d'autres éléments mineurs qui ne font pas encore partie de la base de données.

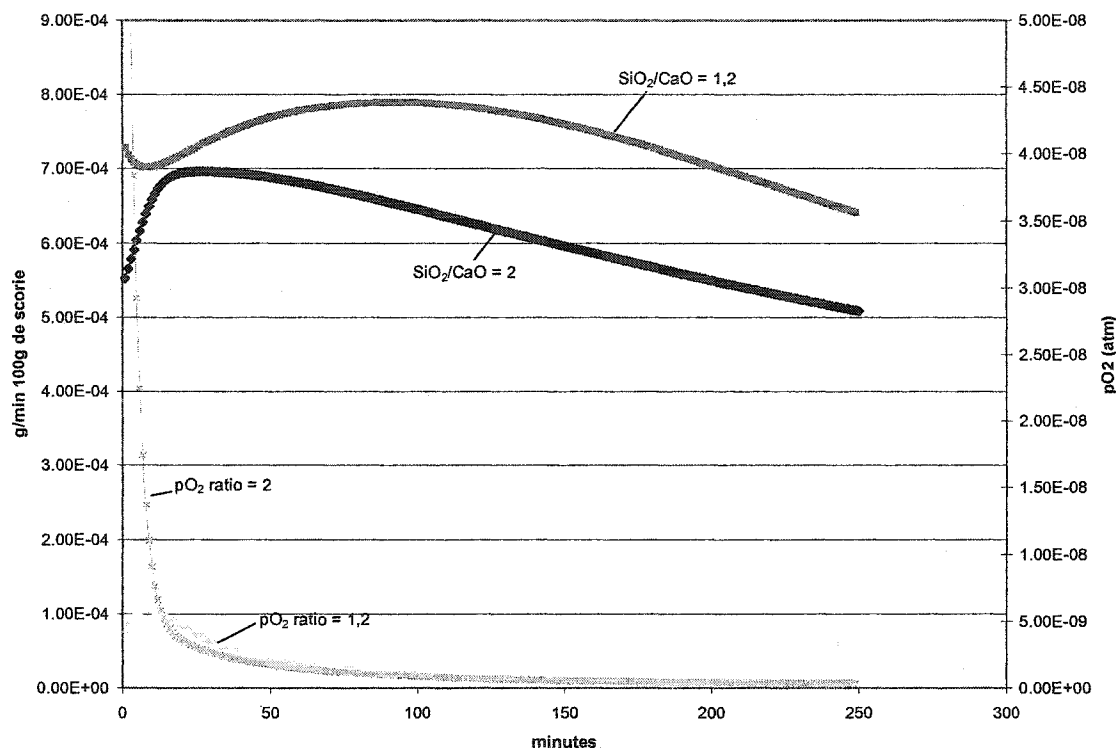


Figure 5.1 : Taux de volatilisation de SnO et pression partielle d'O₂ en fonction du temps.

L'effet de la présence de soufre sur la quantité de Sn volatilisée peut aussi être évalué par des calculs utilisant la nouvelle base de données. Les exemples suivant montrent l'effet de 1% de soufre dans les mêmes scories qu'à l'exemple précédent. La figure 5.2 compare les quantités de Sn volatilisées avec ou sans la présence de soufre. On constate que la présence de soufre augmente grandement la quantité de Sn volatilisé dans les deux scories. Ceci est attribuable à la grande volatilité de SnS comparativement à SnO.

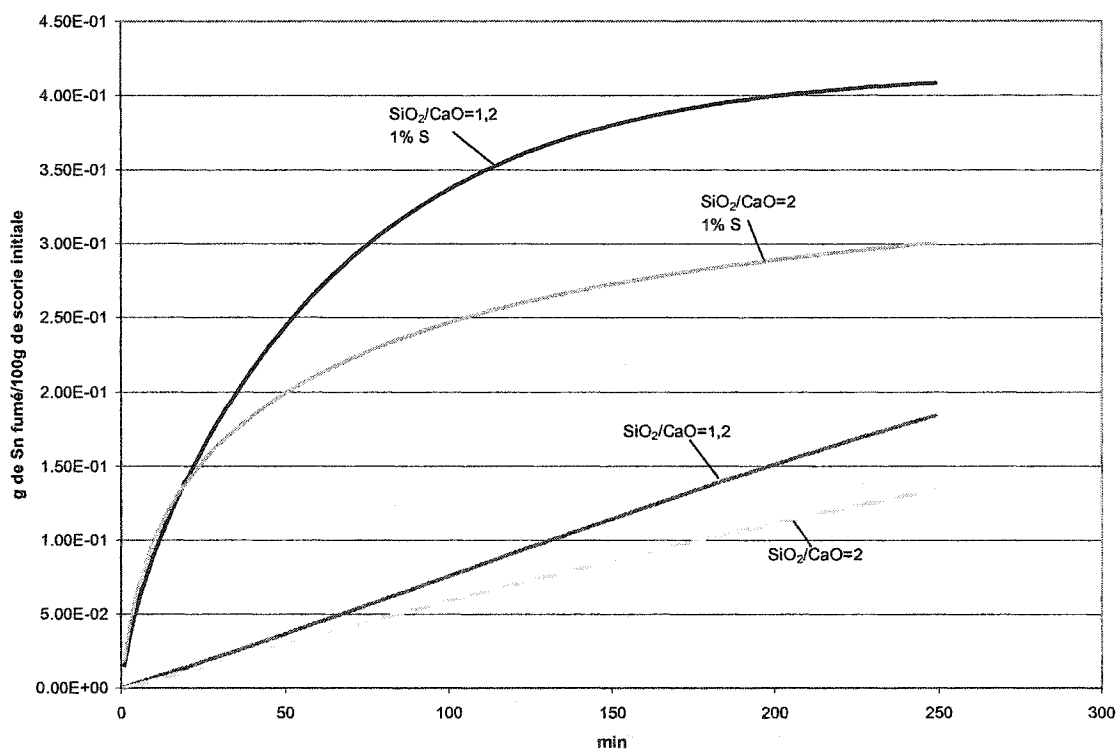


Figure 5.2 : Quantité de Sn volatilisé en fonction du temps, du ratio SiO_2/CaO et de la présence de soufre.

5.2 Simulation de la fournaise Kivcet

La fournaise Kivcet (pour de plus amples détails voir la section 1.5.2.2) est composée de trois sections, la dernière section sert à la séparation de la scorie d'avec la phase de plomb liquide par décantation. Ce temps de résidence permet de s'approcher de l'équilibre thermodynamique entre la scorie et le plomb.

La composition de la scorie et la pression partielle d'oxygène ont une influence sur la distribution de l'étain entre ces deux phases. Les figures 5.3 et 5.4 représentent respectivement ces deux influences. Dans le cas de l'influence de la composition de la scorie, 1000 g de plomb est mis à l'équilibre avec 100g de scorie. La composition initiale de la scorie est inscrite au tableau 5.2. Le ratio SiO_2/CaO varie entre 0,6 et 3,7.

Ces ratios sont choisis pour bien montrer la tendance même s'ils ne sont jamais atteints dans la réalité. La température est fixée à 1300°C.

L'effet de la pression partielle d'oxygène est calculé en mettant à l'équilibre 1000g de plomb avec 100g de scorie à 1300°C. La composition de la scorie est inscrite au tableau 5.2. Le logarithme de la pression partielle d'oxygène varie entre -12 et -5.

Tableau 5.2 : Composition de la scorie initiale.

	SiO ₂ /CaO	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	PbO	ZnO	SnO
		%	%	%	%	%	%	%	%
Effet de la composition	variable	-	-	30	5	3	4	10	0,5
Effet de pO ₂	1.6	18,3	29,2	30	5	3	4	10	0,5

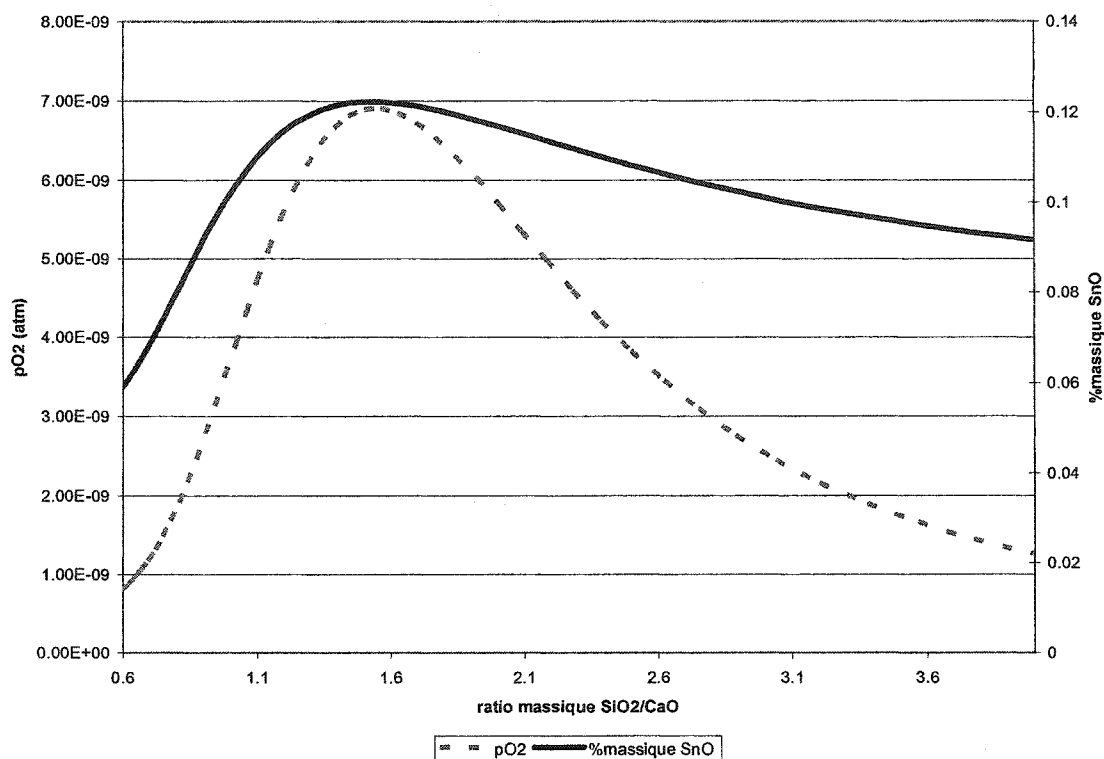


Figure 5.3 : Influence du ratio SiO_2/CaO massique sur la teneur en SnO de la phase de scorie liquide.

On observe un sommet dans la courbe de la figure 5.3. Ce sommet se retrouve au tour d'un ratio SiO_2/CaO de 1,6. Ce ratio correspond à la pression partielle d'oxygène la plus élevée en équilibre avec la scorie et le plomb. Ce qui explique la plus grande proportion de SnO dans la scorie puisque l'équilibre $\text{Sn} + 1/2\text{O}_2 = \text{SnO}$ se déplace vers la gauche lorsque la pression partielle d'oxygène augmente. Ce ratio correspond à peu près aux conditions de d'opération de Teck Cominco. Ceci est idéal puisqu'on veut garder la plus grande partie de l'étain dans la scorie pour, par la suite, pouvoir s'en débarrasser dans la scorie lors de l'étape de volatilisation du zinc. Un ratio un peu plus élevé que 1,6 n'a pas de très grandes conséquences, mais le contraire résulte en une baisse importante du déportement de l'étain vers la scorie.

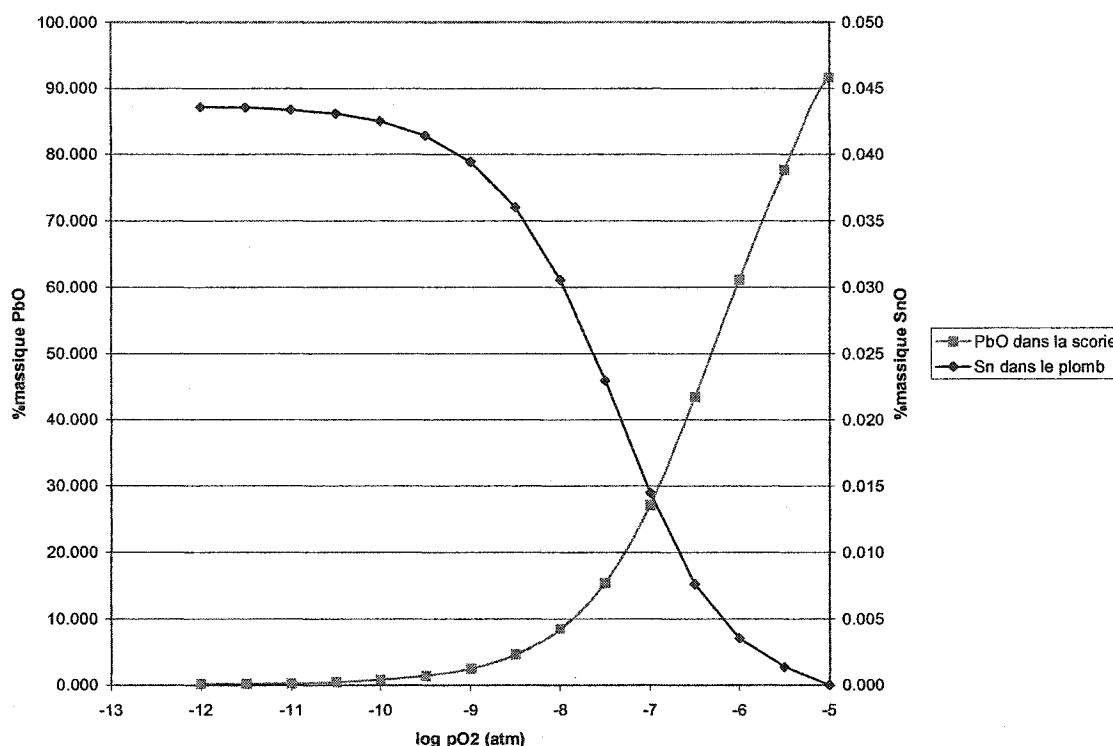


Figure 5.4 : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la teneur en SnO dans la scorie.

À la figure 5.4 on observe l'effet de la pression partielle d'oxygène sur le déportement de l'étain en parallèle avec celui du plomb. Bien entendu il n'est pas nécessaire d'avoir recourt à un logiciel performant pour savoir qu'en augmentant la pression partielle d'oxygène, plus d'étain et de plomb vont se retrouver dans la scorie. Ce qui est intéressant c'est de savoir jusqu'à quelle pression partielle on peut se permettre d'opérer et d'en déduire la quantité d'étain qui sera ainsi transférée à l'étape suivante du procédé. Bien qu'il soit difficile de contrôler la pression partielle d'oxygène dans la fournaise Kivcet, en variant la quantité de coke injecté avec le mélange d'oxydes il est possible de la faire varier. Si cette opération semble trop périlleuse, les ratios de distributions entre la scorie et le métal peuvent être utilisés comme mesure de la pression partielle d'oxygène.

Conclusion

Le développement de la nouvelle base de données améliorée contenant le SnO s'est réalisé au CRCT de l'École Polytechnique de Montréal avec la participation de Teck Cominco, une compagnie oeuvrant dans les domaines miniers, métallurgiques et de l'énergie. Cette nouvelle base de données a pour fonction d'aider Teck Cominco et l'industrie du plomb en générale à mieux comprendre le comportement de l'étain dans leurs procédés.

L'objectif principal de ce travail, soit le développement d'une solution liquide de scorie comprenant les composés suivants : $\text{SnO-SiO}_2\text{-CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, est réalisé en procédant selon les étapes décrites ci-dessous.

- ✧ La revue de la littérature pour en extraire toutes les données relatives aux systèmes d'intérêt.
- ✧ L'évaluation critique de ces données pour en déterminer les meilleures et l'intervalle d'erreur de chacune d'entre elles.
- ✧ Le choix du modèle thermodynamique représentant le mieux la structure physique de la solution à optimiser pour augmenter la signification des résultats dans le cas d'une extrapolation des données dans un système d'ordre supérieur.
- ✧ L'optimisation du modèle qui consiste à représenter le mieux possible les données expérimentales disponibles.
- ✧ Validation du modèle par les résultats des tests réalisés dans la région d'intérêt principal.

Le modèle quasi-chimique est utilisé pour reproduire les propriétés thermodynamiques de la scorie, alors que le modèle polynomiale est choisi pour la solution liquide de

plomb. Ces choix sont basés sur les optimisations précédentes et la capacité du modèle à bien représenter physiquement la structure de la solution et non seulement mathématiquement.

Plusieurs données sont disponibles dans le système SnO-SiO₂, liquidus et activités. Les données d'activités sont toutefois très dispersées. Trois paramètres sont ajoutés pour reproduire ces données ($\Delta g_{\text{SnO-SiO}_2}^0$, $q_{\text{SnO-SiO}_2}^{03}$, $q_{\text{SnO-SiO}_2}^{06}$). Les interactions SnO-SiO₂ sont positives. Ce système binaire est le seul pour lequel des données sont disponibles au su de l'auteur.

Des données de liquidus sont disponibles pour le ternaires SnO-SiO₂-FeO et SnO-SiO₂-CaO. Deux paramètres ternaires sont utilisés pour reproduire les données du système SnO-SiO₂-FeO ($q_{\text{SnO-SiO}_2-(\text{FeO})}^{02(1)}$, $q_{\text{SiO}_2-\text{FeO}-(\text{SnO})}^{02(1)}$) alors qu'un seul est nécessaire dans le système SnO-SiO₂-CaO ($q_{\text{CaO-SiO}_2-(\text{SnO})}^{05(2)}$). Les binaires CaO-SnO et FeO-SnO sont considérés comme idéal dans le présent travail. Ceci pourrait être changé si des données expérimentales venaient à être disponibles.

Les autres données disponibles sont des distributions entre un alliage métallique et une solution liquide multicomposante SnO-SiO₂-FeO-CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃. Deux paramètres binaire ($\Delta g_{\text{SnO-Al}_2\text{O}_3}^0$, $\Delta g_{\text{SnO-Fe}_2\text{O}_3}^0$) ainsi que trois paramètres ternaires ($q_{\text{SnO-FeO}-(\text{CaO})}^{00(1)}$, $q_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{FeO}-(\text{SnO})}^{01(1)}$, $q_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-(\text{SnO})}^{10(3)}$) sont ajouté pour améliorer la concordance entre les calculs et les mesures expérimentales. Il est à noter que les paramètres binaires ajoutés sont valides dans la région de composition diluée dans les deux composés et pas dans le binaire lui-même, les données du binaires n'étant pas disponible. Si des données deviennent disponibles il sera possible de changer ces paramètres pour reproduire les propriétés des systèmes binaires. Pour l'instant les systèmes binaires pour lesquels aucun paramètre n'est ajouté sont considérés comme idéal (SnO-FeO, SnO-ZnO, SnO-PbO et SnO-CaO).

Une série d'expériences est ensuite réalisée pour pallier au manque de données expérimentales dans la région d'intérêt principale du système $\text{SnO-SiO}_2\text{-CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$. Environ 40g de plomb est mis à l'équilibre avec 5g de scorie de composition variable à 1300°C dans un creuset d'alumine fermé dans une fournaise purgée à l'argon. Le plomb et la scorie sont ensuite analysés pour déterminer la répartition de l'étain, mais aussi du zinc, du plomb et du fer entre les phases. Ces données sont utilisées pour valider l'optimisation. Aucun nouveau paramètre n'est ajouté pour reproduire la distribution de l'étain, on peut donc dire qu'il s'agit d'une prédiction du modèle.

En cours de réalisation, d'autres objectifs sont rencontrés comme le développement d'un sous-programme d'optimisation pour faciliter l'optimisation des modèles. Ce programme interagit avec FactSage 5.2 et par une minimisation d'un critère des moindres carrés permet de trouver les paramètres qui reproduisent le mieux tous les types de données à la fois en prenant en compte les erreurs associées.

Un autre objectif atteint lors de ce travail est l'amélioration de l'optimisation de la solution liquide de plomb. En effet, les paramètres de la solution liquide métallique de plomb sont ajustés pour obtenir de meilleurs résultats à haute température. Cette solution avait été optimisée pour des températures d'au maximum 800°C. La nouvelle optimisation rend la solution valide pour des températures dépassant 1300°C. Ainsi, la distribution du zinc entre la scorie et la phase métallique est aussi bien reproduite par les modèles de solutions.

En utilisant les modèles de solutions développées dans le cadre de ce travail il est possible de prédire le comportement de l'étain dans les procédés de volatilisation du zinc ainsi que dans la fournaise Kivcet. Ainsi la réaction de l'étain aux variations de composition et de pression partielle peuvent être anticipées et des conditions d'opérations optimales peuvent en être déduite en collaboration avec l'opération de l'usine.

Le nouveau modèle de scorie est valide jusqu'à 30% SnO et peut être utilisé pour des applications autres que l'industrie du plomb, tel les vitres et le matériel de soudage. De très bons résultats sont obtenus avec l'inclusion de l'oxyde d'étain dans la solution de scorie.

L'expansion de la base de données en ajoutant d'autres éléments mineurs devrait être poursuivie pour en augmenter la versatilité. Des composés ayant des valeurs commerciales élevées tel l'oxyde de germanium ou d'indium serait des candidats intéressants à inclure à la solution liquide de scorie.

Références

- [COM] Cominco Trail Operation, <http://www.teckcominco.com/>, 2003.
- [FACT] Base de données FACT, CRCT, École Polytechnique de Montréal, <http://www.crct.polymtl.ca/>, 2003.
- [1896Spr] W. Spring and L. Romanoff, 1896, Z. Anorg. Vol 13, pp. 29-35.
- [1897Hey] C. T. Heycocok and F. H. Neville, 1897, J. Chem. Soc., vol 71, pp. 383-422.
- [10Arn] P. T. Arnemann, 1910, Metallurgie, vol 7, pp. 201-211.
- [27Kaw] M. Kawakami, 1927, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., vol 16, pp. 915-935.
- [31Lei] W. Leitgeb, 1931, Z. Anorg. Chem., vol 202, pp. 305-324.
- [33Has] K. Hass and K. Jellinek, 1933, Z. Anorg. Chem., vol 212, pp. 356-361.
- [33Key] B. Keysselitz, and E. J. Kohlmeyer : Metall und Erz, 1933, vol. 30, pp. 185-90.
- [34War] R. K. Waring, E. A. Anderson, R. D. Springer and R. L. Wilcox, 1934, Metall. Trans. AIME, vol 111, pp. 254-263.
- [35Jel] K. Jellinek and H. A. Wannow, 1935, Z. Elektrochem., vol 41, pp. 346-362.
- [39Fow] R. H. Fowler, and E. A. Guggenheim, 1939, *Statistical thermodynamics*, Cambridge University Press, London, pp. 350-66.
- [52Kle] O. J. Kleppa, 1952, J. Am. Chem. Soc., vol 74, pp. 6052-6056.
- [53Lar] H. Larson and J. Chipman, 1953, Trans. AIME, vol 197, pp. 1089-1096.

- [54Boc] J. O'M. Bockris, J. D. Mackenzie and J. A. Kitchener, 1954, Trans. Faraday Soc., vol. 51, p. 1794.
- [58Ros] F. D. Rosenthal, G. J. Mills and F. J. Dunkerley, 1958, Metall. Trans. AIME, vol 212, pp. 153-161.
- [59Pre] B. Predel, 1959, Z. Phys. Chem., vol 20, pp. 150-165.
- [59Slo] B. I. Slonimskii and A. A. Tseidler, 1959, Sb. Trudov Gosudarst. Nauchn. issl., Inst. Tsvet. Metal. no. 15, pp. 173-9.
- [60Koh] F. Kohler, 1960, Monastsh. Chemie, vol. 91, p. 738.
- [61Dav] T. R. A. Davey, 1961, AIME Metallurgical Society Conference, vol 7, Interscience Publishers Inc., New-York, pp. 581-600.
- [62Wag] C. Wagner, *Thermodynamics of alloys*, 1962, Addison-Wesley, Massachusetts, p. 51.
- [64Caf] F. A. Cafasso, H.M. Feder and I. Jones, 1964, J. Phys. Chem., vol 68, pp. 1944-1948.
- [64Chi] D. M. Chizikov, M. E. Volkova, and Yu. V. Tsvetkov : Izv. Akad.Nauk. SSSR Met. Gorn. Delo, 1964, vol. 3.
- [64Fin] C. J. B. Fincham and F. D. Richardson, Proc. R. Soc., London, 1964, vol. 223A, pp. 40-62.
- [64Koz] Z. Kozuka, J. Nakai and J. Moriyama, 1964, Nippon Kinzoku Gakkaishi, vol 28, pp. 407-412.
- [64Tod] D. D. Todd and W. A. Oates, 1964, Metall. Trans. AIME, vol 230, pp. 244-246.
- [65Too] G. W. Toop, Trans. AIME, 1965, vol. 233, pp. 850-54.
- [66Pel] E. Pelzer, 1966, Z. Metallkd., vol 57, pp. 118-121.

- [66Wri] P. A. Wright, *Extractive Metallurgy of Tin*, Elsevier, Amsterdam, 1966.
- [67Dav] T. R. A. Davey, *Inst. Mining Met. Trans. Sect. C*, 1967, vol 76, pp.C278-C281.
- [67Har] J. H. Harris et G. D. Hallett, *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.*, 1967, no. 223, pp. 75-80.
- [67Hil] M. Hillert et al., *J. Iron Steel Inst.*, 1967, 205, pp.544-551.
- [67Koz] Z. Kozuka, O. P. Siahaan and J. Moriyama, 1967, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, no 31, pp. 1272-8.
- [67Peh] R. D. Pehlke and K. Okajima, 1967, *Metall. Trans. AIME*, vol 239, pp. 1351-1357.
- [68Koz] Z. Kozuka et al., *Nippon Kogyo Kaishi*, 1968, vol 84, pp.1657-1662.
- [68Shi] S. Y. Shiraishi and H. B. Bell, *Inst. Mining Met. Trans. Sect. C*, 1968, vol 77, pp.C104-C105.
- [69Mos] Z. Moser, 1969, *Arch. Hutn.*, vol 14, pp. 371-420.
- [69Yaz] A. Yazawa and K. Koike, *Nippon Kogyo Kaishi*, 1969, vol 85, pp.39-42.
- [70Shi] S. Y. Shiraishi and H. B. Bell, *Inst. Mining Met. Trans. Sect. C*, 1970, vol 79, pp.C120-C127.
- [72Car] J. Carbo Nover, and F. D. Richardson, *Trans. Instn Min. Metall. (Sect. C : Mineral Process. Extr. Metall.)*, 1972, vol. 81, pp. C131-136.
- [72Ere] V. N. Eremenko et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.*, 1972, vol 1, pp.99-102.
- [72Spe] E. A. Speight, *Metal Sci. J.*, 1972, vol 6, pp.57-60.
- [72Wag] S. Wagner and G. R. St-Pierre, *Metall. Trans.*, 1972, vol 3, pp.2873-2878.
- [73Pre] B. Predel and M. Frebel, *Metall. Trans.*, 1973, vol 4, pp.243-249.

- [74Nag] M. Nageswararao et al., Metall. Trans., 1974, vol 5, pp.1061-1068.
- [74Ran] Rankin W. J. and Biswas A. K. *Variation of the activity coefficients of SnO and FeO in tin smelting slags*. Proc. Australas. Inst. Min. Metall. No. 249, 1974, pp.5-9.
- [74Tre] D. Tréheux et al., Mem. Sci. Rev. Met., 1974, vol 71, pp.289-293.
- [75Mug] Y.-M. Muggianu, M. Gambino, and J.-P. Bros: J. Chem. Phys., 1975, vol. 72, p.83.
- [76Gra] A. E. Grau, and S. N. Flengas: J. electrochem. Soc., 1976, vol. 123, pp.852-856.
- [77Fed] A. N. Fedorenko and V. G. Brovkin, Sb. Nauchn. Tr. Gos. Proektn. Nauchno-Issled. Inst. "Gipronikel", 1977, vol 3, pp.83-89
- [78Pet] M. S. Petrushevskiy et al., Russ. Metall., 1978, vol 1, pp.61-63.
- [78Tra] J. F. Trahan and L. L. Lacy, 1978, Mat. Sci. Eng., vol 33, pp.249-252.
- [80Hil] M. Hillert: CALPHAD, 1981, vol. 5, pp.103-04.
- [80Mar] N. Maruyama and S. Ban-ya, Nippon Kinzoku Gakkaishi, 1980, vol 44, pp.1422-1431.
- [81Ari] M. Arita et al., Z. Metallkd., 1981, vol 72, pp.244-250.
- [81Yam1] M. Yamamoto et al., Tetsu-to-Hagané, 1981, vol 67, p.1952.
- [81Yam2] T. Yamamoto et al., Nippon Kinzoku Gakkaishi, 1981, vol 45, pp.985-990.
- [83Esd] J. D. Esdaile and F. Sweett, 1983, Metall. Trans. A, vol 14, pp. 2211-2218.
- [84Pel] A. D. Pelton, and M. Blander: Proc. AIME-Symposium on Molten Salts and Slags, 1984, Lake Tahoe, Nevada, TMS-AIME, Warrendale, Pennsylvania, pp. 281-94.

- [85Luc] R. Lück and B. Predel, Z. Metallkd., 1985, vol 76, pp.684-686.
- [85Ric] G. G. Richards, J. K. Brimacombe and G. W. Toop, 1985, Metall. Trans. B, vol 16B, pp. 513-527.
- [85Ric2] G. G. Richards and J. K. Brimacombe, 1985, Metall. Trans. B, vol 16B, pp. 529-540.
- [85Ric3] G. G. Richards and J. K. Brimacombe, 1985, Metall. Trans. B, vol 16B, pp. 541-549.
- [86Pel] A. D. Pelton, and M. Blander: Metallurgical Transactions B, 1986, vol. 17B, pp. 805-15.
- [86Pel1] A. D. Pelton, and C. W. Bale: Metallurgical Transactions A, 1986, vol. 17A, pp. 1211-1215.
- [86Ran] Rankin W. J. *The slag metal equilibrium in tin smelting*. Metall. Trans. B, vol. 17B, no. 1, 1986, pp. 61-68.
- [87Nun] S. Nunoue and E. Kato, Tetsu-to-Hagané, 1987, vol 73, pp.868-875.
- [87Red] R. G. Reddy and M. Blander, Metall. Trans. B, 1987, vol. 18B, pp. 591-596.
- [88Bys] Bystrov S. V., Vaskevich A. D., Dityatovskii L. I., Indenbaum G. V., Shubskii A. G. *Equilibrium in the tin-slag-gas phase system*. Tsvetn. Met., 1988, no. 8, pp. 41-45.
- [89Red] R. G. Reddy and M. Blander, Metall. Trans. B, 1989, vol. 20B, pp. 137-140.
- [90Bal] C. W. Bale and A. D. Pelton, Metallurgical Transactions A, 1990, vol. 21A, pp. 1997-2002.
- [90Tak] Y. Takeda, A. Yazama, P. P. Chit and H. Ujiie, 1990, Materials Transactions, JIM, vol. 31, no. 9, pp. 793-801.
- [91Aga] R. Agarwal and F. Sommer, 1991, communication privée.

- [91Gur] L. V. Gurvich et al., Thermodynamic properties of Individual Substances, Fourth Edition, Volume 2, C, Si, Ge, Sn, Pb and their Compounds, Part 1 : method and Computation, Hemisphere Publishing Corporation, 1991, pp.361-364.
- [91Ima] N. Imai et al., Tetsu-to-Hagané, 1991, vol 77, pp.224-230.
- [93Des] Y. Dessureault, Modélisation thermodynamique du smeltage du plomb dans un haut fourneau, Thèse de Ph. D., École Polytechnique de Montréal, 1993.
- [93Pel] A. D. Pelton et al., Metall. Trans. B, 1993, vol. 24B, pp. 817-825.
- [93Eri] G. Eriksson and A. D. Pelton, 1993, Metall. Trans., 24B, pp. 807-816.
- [93Eri2] G. Eriksson, P. Wu, and A. D. Pelton, 1993, Calphad, 17, pp. 189-205.
- [94Eri] G. Eriksson, P. Wu, M. Blander, and A. D. Pelton, 1994, Can. Metall. Q., 33, pp. 13-21.
- [94Glu] Glushoko Thermocenter of the Russian Academy of Sciences, IVTAN, Moscou, 1994.
- [94Mos] Z. Moser et al., Journal of Phase Equilibria, 1994, vol. 15, no. 6, pp.643-649.
- [96Har] K. C. Hari Kumar, P. Wollants et L. Delaey, Calphad, 1996, vol. 20, no. 2, pp. 139-149.
- [97Jak] E. Jak, S. A. Decterov, P. Wu, P. C. Hayes, and A. D. Pelton, 1997, Metall. Mater. Trans. B, 28B, pp. 1011-1018.
- [97Koi] K. Koike, T. Fujii, T. Otomo and N. Taguchi, 1997, Sozai Busseigaku Zasshi, vol 10, pp. 9-18.
- [97Koi2] K. Koike, T. Otomo and N. Taguchi, 1997, Shigen-to-Sozai, vol 119, pp. 39-44.

- [98Jak] E. Jak, S. A. Decterov, P. C. Hayes, and A. D. Pelton, 1998, *Can. Metall. Q.*, 37, pp. 41-47.
- [00Cha] P. Chartrand, and A. D. Pelton : *Journal of Phase Equilibria*, 2000, vol. 21, no. 2, pp. 141-7.
- [00Pap] G. Paparoni: Tin in silicate melts. Ph. D. thesis Columbia University, 2000.
- [00Pel] A. D. Pelton et al. : *Metallurgical Transactions B*, 2000, vol. 31B, pp. 651-9.
- [01Deg] S. A. Decterov, E. Jak, P. C. Hayes, and A. D. Pelton, 2001, *Metall. Mater. Trans. B.*, 32 B, pp. 643-657.
- [01Pel] A. D. Pelton, and P. Chartrand. : *Metallurgical Transactions B*, 2001, vol. 32A, pp. 1355-60.
- [02Bal] C.W. Bale et al.: *CALPHAD*, 2002, 26, pp. 198-228.
- [03Jak] E. Jak, S. A. Decterov, P. C. Hayes, and A. D. Pelton, à être publié.

Annexe A : Schéma des opérations de l'usine de Teck Cominco à Trail, Colombie-Britannique. [COM]

